

鸟粪石 (MAP) 生成反应条件及加速反应方法实验研究

摘要

作为磷回收最佳生成产物, 鸟粪石(MAP: $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) 目前已成为国内外研究的热点。但定量确定回收的磷化合物中 MAP 含量, 并藉此建立鸟粪石生成最佳反应条件似乎并没有相应的信息。

通过合成污水磷组分, 以 MAP 沉淀法进行磷回收实验。通过 X 射线衍射(XRD)、显微镜拍照、傅立叶红外光谱(FT-IR)、热重(TG)等分析方法对回收产物进行相应表征。引入化学剖析法, 利用酸溶液将回收产物溶解后进行相应元素分析, 提出一种根据回收产物中 NH_4^+-N 含量间接确定 MAP 含量的计算分析方法, 实现了回收产物的定量分析, 弥补了国内外目前普遍依靠 XRD 技术定性判断 MAP 含量的缺陷。

将 MAP 纯度>90%、磷回收率>90%作为 MAP 生成的最佳反应条件, 在不同 pH、 Ca^{2+} 、反应时间和温度条件下对 MAP 最佳生成工况进行了实验分析。结果表明, 以超纯水作为溶剂时, MAP 生成的最佳 pH 范围在 8.0~9.0; 以自来水为溶剂时, 获得相同 MAP 纯度最佳 pH 范围则是 7.0~7.5。 Ca^{2+} 存在会影响 MAP 生成, 主要是因为 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 形成了竞争, 生成了磷酸钙或者其他含钙沉淀物。反应时间延长会增加回收产物产量, 但当时间延长至一定值后, 延长对 MAP 沉淀并没有太大实际意义。综合考虑磷去除率、鸟粪石纯度及其生成量, 在 pH=7.5、8.0 和 8.5 时, 最佳反应时间分别为 120、45 和 15 min。温度对 MAP 生成的影响主要体现在较高温度之时; 当 $T>50^\circ C$, 生成的 MAP 则会发生分解; 在潮湿环境中分解温度趋于更低。因此, MAP 反应温度应采取恰当的室温条件。

实验表明, 中性 pH 时虽然可以获得较高的 MAP 纯度, 但是反应速率很慢。为了加速鸟粪石的生成, 通过外加钾盐和钠盐, 提高系统离子活度, 可以促进反应速率的增加。

关键词: 鸟粪石 (MAP), pH, XRD, 酸性溶解法, 元素分析, 离子活度

Experimental Study on the Reaction Conditions of Struvite Fromation and on the Methods Accelerating its Reaction Rate

Abstract

Struvite (MAP: $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) has become a research hotspot because it is the optimal precipitation in recovering phosphorus. However, how to quantitatively determine the content of struvite in the harvested precipitates and the optimal condition of maximizing struvite purity is still in the air.

Under labtory conditions, struvite was formed by MAP precipitation with simulated rich phosphate wastewater, and the obtained precipitates were characterized by X-ray diffractometry (XRD), optimal microscopy, Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectrometry and Thermogravimetric (TG). Acid dissolution was introduced and developed to perform element analyses on the precipitates obtained from MAP precipitation, and a novel analyzing and calculating method was developed to quantitatively determine the struvite content (purity) in the harvested precipitates indirectly according to the NH_4^+ -N content. The method makes up for the defect that the XRD can be only used to analyse the struvite qualitatively rather than to determine the content of it.

The optimal conditions can be setup following two criterions: one is the purity of the struvite >90% and the other is phosphorus recovery rate >90%. Study the optimal reaction condition with different pH, Ca^{2+} , reaction time and temperature. It was found that the optimal pH ranges were respectively at 8.0-9.0 with ultra pure water as solute and at 7.0-7.5 with tap water as solute. Ca^{2+} ions will compete with Mg^{2+} to precipitate as other compounds such as calcium phosphate or other calcium precipitates, which further decrease the content of struvite in the obtained precipitates. The optimal reaction time is mainly controlled by three factors: the ratio of phosphorus recovery, the purity of the struvite and the output. Under the condition of pH=7.5, 8.0 and 8.5 respectively, the optimal time is 2 hr, 45min and 15min. The high temperature also influences the content of struvite. When the temperature is higher than 50°C, the struvite will decompose. The decomposing temperature is lower especially in the wet surroundings. So room temperature perhaps is the best one.

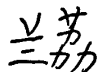
The results revealed that the content of the struvite in the obtained precipitates is higher at a lower pH, but with slower the reaction rate. Therefore, further researches should be focused on how to speed the struvite precipitation under neutral pH. Our primary research indicates that the addition of K and Na compounds will enhance the ionic activity, and further accelerate the reaction rate.

Keywords: struvite, pH, XRD, dissolution method, element analyses, ionic strength

北京建筑工程学院

硕士学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名： 

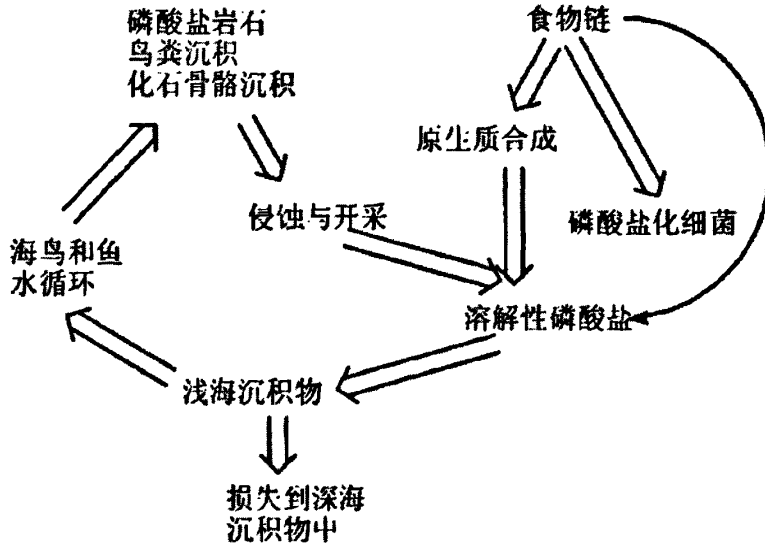
日期：2008年12月

第1章 绪论

根据生物地球化学循环 (Geo-biological-chemical circulation), 水、碳、氮、磷、硫等物质元素沿着特定的路线运动, 由周围环境进入生物体, 最终又会回到环境中, 周而复始, 形成无数个循环。这样看来似乎每种元素都是可以往复使用、用之不竭的, 其实不然, 因为每种元素虽可以循环, 但循环的周期却不尽相同。其中磷就是最为突出的一种元素, 磷离开生物圈即不易返回, 除非有地质变动或生物搬运。

自然界中磷元素主要是以沉积物的形式存在, 来自矿藏, 随水循环, 由陆地到海洋, 但是, 磷从海洋返回陆地是比较困难的。磷的主要贮存库是岩石和天然沉积的磷酸盐, 岩石和沉积磷被人类开采或通过风化、侵蚀、淋洗而释放出磷。植物在环境中吸收可溶性磷酸盐合成原生质, 通过草食动物、肉食动物、寄生生物等在水体或陆地生态系统中循环, 然后通过排泄物和尸体的分解再回到环境中。在陆地生态系统中, 有机磷被细菌还原为无机磷, 其中有些被植物所吸收再循环, 有的组成了微生物的躯体, 而有些则变成植物所不能利用的化合物。例如在土壤中, 磷易与钙和铁结合, 形成磷酸盐类, 植物不能吸收, 成为不活动的形态。在作物地中, 即便使用过磷酸钙, 它也将迅速转变成成为植物不能利用的无机物。也就是说陆地生态系统中只有相当少的一部分磷, 进入湖泊和海洋, 而大部分磷则以钙盐形式沉淀, 经长期沉积, 离开循环而贮存了起来。由此可见, 磷循环是不完全的循环。在没有人为干扰的自然条件下, 磷的供应往往是不足的。磷的供应有限, 也能从水生态系统的富营养化现象看出来, 当水体接受富有磷的废物时, 往往引起藻类的爆发性生长, 由此可以看出, 自然状态下的水生态系统中藻类可吸收的磷元素含量较低, 抑制了藻类的生长。在地质时期中, 海鸟曾发挥过使磷重返循环的重要作用, 秘鲁海岸发现的数量大得惊人的鸟粪贮存就是证据。但是现在生活的海鸟, 显然没有按以往的速度推进磷的循环^[1]。

磷是人类和动植物各种生命活动所必需的元素, 它在细胞的生命活动中起着关键作用, 没有它就没有生命。磷在自然界主要以磷酸盐岩石、鸟粪石和动物化石等天然磷酸盐矿石存在, 按天然丰度排序, 磷在所有元素中居第七位, 其最稳定形态为磷酸盐。在人工开采或天然侵蚀后, 磷被释放出来, 通过人类的加工过程以及生物转化作用, 转变成可溶性及颗粒性磷酸盐, 被生物利用的部分随着生物的死亡分解, 最终又回到环境, 随地表径流而迁移到海洋中。可溶性的磷由于不具有挥发性, 所以, 除了鸟粪及对海鱼的捕捞, 磷没有再次回到陆地的有效途径。在深海沉积的磷, 只有在发生海陆变迁, 海底变为陆地后才有可能再次释放出磷(见图1.1)^[2]。由于上述原因, 陆地上磷的损失越来越大。岩石风化逐渐释放的磷远不能满足人类的需要, 而且磷在地表的分布很不均匀, 绝大部分产于北非(主要是摩洛哥)、前苏联和美国^[3]。因此, 合理使用现有的磷资源、回收磷资源就显得尤为重要。

图 1.1 自然界中磷的循环^[2]

1.1 研究背景

磷既是引起水体富营养化的关键元素，又是一种有限的资源。研究表明，全球磷矿资源将于本世纪中叶濒临枯竭^[4]。我国已将磷矿列为2010年后不能满足国民经济发展需求的20种矿产之一^[5]。因此，磷的可持续利用问题越来越受到世界各国政府与学者的高度重视。1998年5月第一届“从污水与动物粪便中回收磷”国际会议在英国召开，这标志着磷的回收利用已成为水处理领域中的前沿课题。

磷对人类社会的生存发展非常重要，已经引起了世界各国政府的高度重视。我国国土资源部的相关统计表明，我国现有27亿吨折标磷矿储量仅够维持我国再使用70年左右的时间，其中还包含绝大部分（90%以上）非富磷矿（ P_2O_5 ）（<30%）。如果仅以富磷矿磷储量（ P_2O_5 ）（>30%）计算，我国富磷矿储量（占总磷矿储量的8.4%）仅能维持我国使用10-15年。

因此，相对于我们面临的水危机和石油危机来说，磷危机更加急迫。大量研究表明，水可以通过有效治理和管理，有望逐渐恢复水量和水质；石油资源也完全有可能以其他能源取而代之。而潜在的磷危机的后果更加可怕，它不仅影响经济的持续、高速发展，而且将对人类的生存和我国社会可持续发展构成严重威胁。

近年来，国外对磷的可持续利用已成为一股潮流。世界上许多国家都非常重视在污水中回收磷，瑞典甚至制订出国策，目标是从污水中回收75%的磷用于再循环。欧盟（EU）已经出台有关法律文件，不仅限制成员国对磷矿石的无序开采，而且还规定，到2005年，欧盟成员国中的磷工业不得再百分之百的以磷矿石作为其的生产原料，磷工业所使用的原料中至少有50%为回收磷。

相关的国际行业协会先后于1999年和2001年两次召开国际研讨会，促进和交流从污水中回收磷的途径和工艺技术。2004年6月，由欧洲化学工业协会（CEFIC）和欧洲磷酸盐工业合作研究联合会（CEEP）共同资助的第三届国际会议在英国举行，其鲜明的主题：鸟粪石的回收与应用。我国郝晓地教授的“磷的回收技术和工艺”已受到国外同行的关注。

变传统的污水“处理”为现代的磷“回收”工艺技术，越来越得到世界各国政府和学者的重视。在可以预见的将来，从污水处理过程中回收磷，将有效缓解磷危机，并为经济的可

持续发展提供助力。

面对世界性的难题，我国专家积极寻找新的突破并开始对磷的回收表现出极大热情。为了应对我国可能出现的磷危机，由荷兰留学归来的北京建筑工程学院可持续环境生物技术研究中心的郝晓地教授牵头的一项从污水处理过程中回收磷的研发项目，在北京市有关部门的支持下开始运作。2003年在北京高碑店污水处理厂进行了小试，2004年初完成。2005年项目进行了中试，并直接转入实际生产。课题组还在北京清河污水处理厂进行了实验，且已获得阶段性成果。

从污水中回收磷的前景非常广阔。污水中磷的含量很高，每立方米大约有5克磷。如果按回收一半计算，其数量也相当可观。以北京高碑店污水处理厂为例，这是目前我国最大、亚洲第二的污水处理厂，每天处理污水高达100万立方米，可以回收磷2500公斤。目前，北京市城八区的日处理污水能力为240万吨，全市每天可回收磷6-7吨，这无疑是个巨大的聚宝盆。

国家环境科技发展“十一五”目标指出，要针对已出现的和将要出现的重大生态和环境问题开展科研攻关。继续支持湖泊和水库富营养化形成机理及水环境生态恢复的技术方法体系研究；支持河口与近岸海域污染消减与控制相关技术研究，研究环境水体的脱氮除磷技术。从1989年至2001年的环境年报资料显示，我国七大水系、大中型湖泊以及近海领域水污染亟待控制，而水体富营养化问题呈日益严重的趋势。水体污染，特别是水体富营养化已经成为我国经济发展的重要影响因素^[6]。经济而有效地控制氮磷污染已成为当前亟待解决的环保问题。

目前，在磷的利用方面，主要存在两方面的问题：1) 磷资源匮乏；2) 磷等元素造成的污染严重。

1.1.1 磷资源匮乏

自然界中已知的含磷矿物大约有100多种，分布广泛。但可以开采利用的含磷矿物只有几种。目前，世界范围内所生产的磷矿有近80%用于生产各种磷肥，5%用于生产饲料添加剂，12%用于生产洗涤剂，其余用于化工、轻工、国防等工业^[7]。我国的磷矿消费结构中磷肥生产用量占70%-80%。可以说，磷对我国及世界经济增长，对人类社会的生存发展有着重要的作用。所以，有关磷资源的可持续利用已引起世界各国政府的高度重视。磷是一种不可更新、难以替代的资源。磷的资源危机不仅会影响我们的生活，也将对我国社会可持续发展乃至人类的生存构成严重威胁。美国地质调查局2002年相关统计表明，我国磷资源储量已位居世界第二，仅次于摩洛哥，超过了美国（见表1.1）^[8]。但实际上，国土资源部有关数据显示，我国现有磷矿储量仅够维持我国再使用70年左右的时间，其中还包含占总磷90%以上非富磷矿[w(P₂O₅)<30%]的开发利用。如果仅以富磷矿储量[w(P₂O₅)>30%]计算，我国富磷矿储量（占总磷矿储量不到8%）仅能维持使用10-15年^[9]。因此，充分认识磷资源，合理开发和利用磷矿，同时寻找新的出路，对保障我国国民经济可持续发展有着重要的作用和深远的战略意义。

更为严峻的是，磷矿的利用过程通常是耗散性的——利用后难以回收，对环境影响也很大，它的消耗将造成严重的资源流失和环境问题^[10]。

表1.1 2002年世界磷矿储量统计

国家	经济储量(10 ⁴ t)	占世界比重(%)	基础储量(10 ⁴ t)	占世界比重(%)
中国	6 600	38.8	13 000	26.0
摩洛哥	5 700	33.5	21 000	42.0
南非	1 500	8.8	2 500	5.0
美国	1 000	5.9	4 000	8.0
约旦	900	5.3	1 700	3.4
巴西	330	1.9	370	0.7
俄罗斯	200	1.2	1 000	2.0
以色列	180	1.1	800	1.6
叙利亚	100	0.6	800	1.6
突尼斯	100	0.6	600	1.2
其他	1 182	7.0	3 620	7.2
全球	17 000	100.0	50,000	100.0

1.1.2 水体富营养化

磷是大多数湖泊肥力的最重要贡献者，低水平的磷限制这些系统的生产量。天然富营养湖泊具有独特的生产能力以及磷循环，使系统维持在营养丰富的动态稳定状态中。然而，当污水和来自农业的排水超过了湖泊的养分承载力，就会大大改变湖泊的自然循环。当自然更新过程不能处理过量的有机物时，湖泊、河流就会营养过剩，出现富营养化(eutrophication)。水体中的微生物通过氧化分解处理这些有机物，导致耗氧量逐渐增加，藻类疯长，当水体的溶解氧被耗尽，接着就会引起鱼类和其它专性需氧生物窒息而死。在冬季，由于光合作用受到抑制，这种现象尤为严重^[11]。常用的富营养化判别标准有沃伦威德负荷量标准、捷尔吉森判别标准等，而目前国际上通行的富营养状态湖泊的磷负荷标准为0.02mg/L^[12]。也就是说当水体中磷含量超过0.02mg/L，我们就认为该水体形成富营养化，这样看来磷是水体形成富营养化的主要限制因素。

形成水体富营养化的污染物主要来源于面源(非点源污染)，如农业施肥中农田渗漏水、家禽畜养殖污水、塘河水产养殖中过量施肥及其生活污水、工业废水等进入水体中的氮、磷和矿质盐类，以及水体内源自身底泥等沉积物经厌氧分解释放进入水中的氮、磷。

当水体界面中的水生动植物、浮游生物、微生物及其外界环境构成水生生态系统，系统内稳定、流畅的循环和能量流动是生态系统协调与平衡的关键，营养物质循环是系统平衡运转的基础。水体的游离营养物质被浮游生物尤其是藻类吸收转化为其体内的营养物质，一方面被浮游动物吞食成为其体内的营养物质，另一方面死亡的浮游生物残体及残体内的营养物质沉入水体；这些动植物残体又被微生物分解为游离的营养物质释放到水体中。由于工农业的快速发展，过量的外源营养物质经人为的、自然的输入，打破了水体营养物质循环的平衡，导致氮磷营养过剩，富营养化现象频繁发生。水体中氮、磷含量过高是导致水体富营养化的根本原因。

1.2 磷回收的现状和存在的问题

1.2.1 磷回收现状

为了减少磷的排放,世界各国都相继颁布了限磷或禁磷的法律法规,如欧盟的市政污水处理协定(91/271/EEC),以及我国目前执行的《污水综合排放标准》(GB8978-1996)等。标准的制定及其严格化,使越来越多的污水处理厂将除磷列入处理目标,各种除磷技术也随之蓬勃发展^[13-14],这为磷资源的回收和可持续发展提供了可能性。2001年在荷兰举行的“第二届从污水与动物粪便中回收磷国际大会”总结了推动污水磷回收的主要因素:(1)改善污泥处理效果;(2)实现磷资源的可持续发展;(3)提高生物性营养物的去除效果;(4)通过出售回收得到的产品,获得经济效益。

用污水灌溉或将剩余污泥直接作为肥料用于农业,是传统的循环利用营养物的方法。但考虑到土壤营养物过剩、重金属污染以及卫生问题等,近年来这种直接的土地利用在许多国家都受到了质疑,利用率也呈下降趋势^[15-17]。与此同时,在欧洲和日本等磷资源相对短缺的国家,从污水处理过程中回收含磷产品已逐步成为一项研究热点。从现有的研究和应用实例来看,磷回收主要通过单纯的化学方法或物化法来实现,按照回收途径的不同,可以分为从固相(污泥及污泥焚烧灰)中回收磷和从水相中回收磷。

1.2.1.1 从污泥和污泥焚烧中回收磷

如果不采取除磷工艺,城市污水处理后的剩余污泥中磷含量通常为原污水含磷量的25%左右,但采用化学除磷或强化生物除磷等工艺,则进水中90%以上的磷负荷会被转移到污泥中^[18]。如果再对污泥进行脱水和焚烧后,所得残余物中的磷含量可达进水磷含量的8-10%^[19]。如果以原污水含磷100克计(见图1.2),可清晰看到,为了最大限度的回收磷,在采取一定的除磷工艺后,从剩余污泥或污泥焚烧灰中回收磷是一条有效的途径。针对该领域的研究目前已在北欧和德国广泛开展。

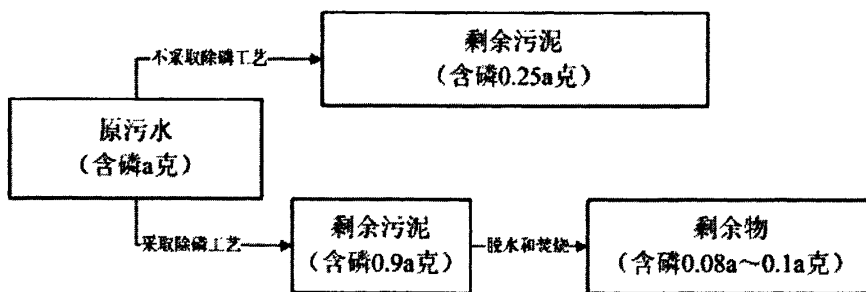


图1.2 污泥中回收磷

1.2.1.2 从污水中回收磷

在设有生物除磷工艺的污水处理厂中,主流工艺(污水处理)中的厌氧段末端上清液,以及侧流工艺(污泥处理)中的厌氧消化上清液和脱水滤液,都是溶解性磷的富集处,其含磷量可达几十甚至数百毫克每升^[20],通过沉淀、结晶、离子交换等方法可以对磷进行回收。日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,其次是磷酸钙,其他还有磷酸铝和磷酸铁等。

鸟粪石 (struvite, 简称MAP) 是一种白色晶体状物质, 分子式为 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 。鸟粪石在自然界中储量极少, 是一种高品位的磷矿石, 可以作为良好的缓释肥^[21-22]。在污水处理厂中, 自然形成的鸟粪石沉积容易引起管道堵塞现象^[23]。因此, 回收鸟粪石不仅可以获取有价值的产品, 还能有效降低回流液中的氮磷负荷, 同时实现污泥减量^[24]。

目前, 从污水处理厂的侧流中, 即污泥消化液和污泥脱水上清液中回收鸟粪石是最有可能实现的。

除了从市政污水中回收鸟粪石以外, 从禽畜养殖业废水中回收鸟粪石也是一条有效的途径。与市政污水相比, 养殖业废水中的N、P含量较高, 同时含有Mg和Ca, 且成分相对简单, 因此从技术角度看更易回收鸟粪石, 目前美国和日本在这方面开展的研究较多^[25-26]。

磷酸钙是自然界中磷矿石的有效成分, 可以用作大多数磷工业的原料。在污水处理厂中, 通常都存在钙和磷酸盐的过饱和现象, 但两者一般不会自发沉淀 (均相成核)。结晶法回收磷酸钙是通过外加晶种, 降低界面能, 使磷酸钙化合物解析出来并沉积在种子材料的表面上。在结晶法回收磷酸钙的研究中, 发展得较为成熟是荷兰DHV公司开发的Crystalactor[®]工艺。该工艺采用一个设在侧流中的流化床反应器, 以沙粒为载体, 将厌氧池富磷上清液中的磷结晶生成磷酸钙并回收, 回收产品的含磷量约为11%^[27]。

然而, 目前对于磷酸钙结晶过程的机理及干扰因素还缺乏了解, 相关研究仍有待深入。另外, 反应器的设计也会影响结晶过程, 现有工艺多采用流化床反应器, 对于是否存在更有效的反应器形式, 还有待进一步的研究。

目前, 磷回收在技术上已具备可行性, 在欧洲和日本都有工业化运行的实例, 产品以鸟粪石和磷酸钙为主。

1.2.1.3 其它方法回收磷

除了沉淀、结晶等主流回收技术外, 也有不少研究采用其他途径回收磷。

离子交换树脂除磷主要通过选用新型树脂, 并添加 Cu^{2+} 等提高树脂对磷酸根离子的亲和性^[28], 将磷酸盐从富磷浓缩液中去除, 通过再生过程回收磷, 回收效率较高。REM-NUT工艺是以离子交换形式回收鸟粪石技术, 通过阳床吸附 NH_4^+ , 阴床去除等量 PO_4^{3-} 离子, 在再生过程中释放的高浓度的 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 离子适合于形成鸟粪石^[29]。

吸附法除磷是利用某些多孔或大比表面的固体物质对水中磷酸根离子的吸附亲和力, 来实现对废水的除磷和磷回收过程。除磷吸附剂应具有吸附容量高、抗干扰、易于再生、价格低等特点。高岭土、膨润土和天然沸石等天然材料及部分工业炉渣, 都对水中磷酸根离子具有一定的吸附作用。人们还在研究利用活性氧化铝以及其他一些人工合成吸附剂除磷^[30-32]。

1.2.2 鸟粪石研究现状

1.2.2.1 对鸟粪石最佳形成条件的研究

普遍认为鸟粪石是在有一定 N、P、Mg 含量的碱性环境中形成^[33]。具体形成条件, 由于实验环境等多种因素的影响, 不同的研究者得出的结论有所差异。I. Çelen 等人在实验室规模的一反应器内进行实验研究, 以磷酸为磷源, $MgCl_2$ 或 MgO 为镁源, 研究温度、pH、Mg:N:P 等因素的影响。结果发现, 温度在 25-40℃ 之间时, 对氨氮去除率并无很大影响, 仍然能保证 90% 的氨氮去除率。而 pH 值是很关键的一个因素, 并且在 pH 值为 8.5-9.0 时, 氨氮去除效率较高。研究者测试了不同 Mg:N:P 比值条件, 发现如果系统中 Mg、P 含量稍微过量, 有助于形成鸟粪石, 从而去除溶液中的氨氮含量, 但更进一步提高 Mg、P 比例并

不会加速鸟粪石的形成和有效提高氨氮去除率,同时发现与 MgO 相比 MgCl₂ 是更好的镁源^[34]。

污水处理过程中,如果存在一定量的 PO₄³⁻离子、达到一定的 pH 和混合能,鸟粪石沉淀能自发产生。这些参数很难控制,因此导致鸟粪石在不同位置形成沉淀(如:管道和循环泵中),产生很多问题。同时,鸟粪石做为一种缓施肥具有潜在的市场价值。基于这两个原因,研究鸟粪石沉淀的原理显得尤为重要,通过原理研究,评估鸟粪石沉淀的各种影响参数。Kristell S 等^[35-36]研究了室温下,恒定某一 pH, Mg²⁺、NH₄⁺、PO₄³⁻摩尔比为 1:2:2 时, Ca²⁺、Mg²⁺、PO₄³⁻和 NH₄⁺对鸟粪石沉淀的影响。在不同实验条件下,评价了 Ca²⁺对鸟粪石晶体大小、晶型和纯度的影响。采用的分析手段有:粒度大小分析、X 射线衍射(X-ray diffraction XRD)、扫描电子显微镜/X-射线能谱联用仪(scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray analysis, SEM-EDS)。实验结果显示介质中的 Ca²⁺的存在能很显著影响鸟粪石晶体的生长及其特性。

从结晶反应动力学分析,鸟粪石的形成过程可以分为两个阶段,即成核阶段和成长阶段^[37]。在成核阶段,组成晶体的各种离子形成晶胚。成核期的长短随反应的动力学条件而变化,如:混合速率、化学反应速率以及成核速率。在成长阶段,组成晶体的离子不断结合到晶胚上,晶体逐渐长大,最后达到平衡。溶液过饱和时的化学位势与达到平衡时的化学位势之差 $\Delta\mu$,是生成鸟粪石沉淀的推动力^[38]。由于溶液中的过饱和度与化学势差 $\Delta\mu$ 存在正比的关系,因而通常以溶液的过饱和度来表示化学反应的推动力。工程中通常使用相对过饱和度,即:

$$S_0 = (C - C_0) / C_0 \quad (1.1)$$

式中, C —— 溶液浓度;

C₀——对应温度的溶液平衡浓度。

在鸟粪石结晶沉淀过程中,为使溶液中晶核只处于生长期,关键就是控制溶液在一定的过饱和度,要适当调节 pH 和离子浓度,使溶液的过饱和度处于亚稳定区,使晶体的生长速度保持恒定,从而生长出质量较好的晶体。溶液的过饱和度不宜过高,否则,溶液处于不稳定区,易形成小颗粒沉淀,使沉淀颗粒来不及定向排列就快速无序地聚集长大,形成非晶态沉淀,不利于鸟粪石的回收。鸟粪石晶体生长很复杂,不仅受溶液中传质和晶粒表面积性质的影响,而且受环境的影响也很大:它更易在粗糙表面和管道的连接处等环境因素变化的地方聚集^[39]。

1.2.2.2 鸟粪石 MAP 应用于工程的研究

1.2.2.2.1 从动物尿液中合成鸟粪石

从动物粪便中合成鸟粪石是西方国家关注的焦点,一方面是由于排放标准的日益严格;第二,全球目前面临磷矿资源的日益匮乏;第三,磷回收有一定的经济回报率^[40-43]。

日本也是一个对鸟粪石研究较为深入的国家,在日本从猪粪尿废水中回收磷有很大的潜力。养猪厂废液进行持续厌氧消化处理, pH 值高达 8.5 左右,大量 PO₄³⁻-P, Mg 和 Ca 形成了结晶物。Kazuyoshi SUZUKI 等人^[43]设计了一反应器处理养猪厂废液从中回收磷,该反应器有双重功能,可以通过厌氧产生结晶,也可以通过沉淀分离形成鸟粪石。但有一个前提就是利用厌氧污泥之前,污泥必须经过脱水、堆肥工序,因为如果不处理,在鸟粪石沉淀的同时也会有大量悬浮固体(如:有机物)同鸟粪石一起沉淀下来。为了得到较为纯净的鸟粪石,研究者还设计了一个富集架(如图 1.3 所示),该富集架的效率也得到了检验。当此器件淹

没在设计的反应器厌氧池中，鸟粪石就在富集架上生长。而架上生长的鸟粪石能很轻松地用一个刷子刮下来，且纯度能高达 95%。这种器件结构非常简单，养猪农民们很容易接受，且副产品鸟粪石可作为缓施肥为农民所用。

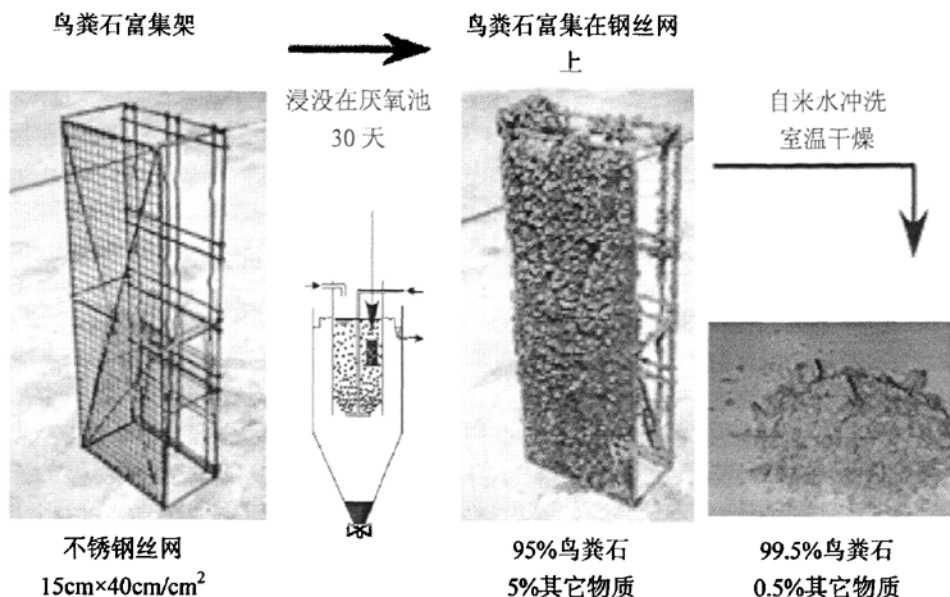


图 1.3 鸟粪石富集架富集过程^[43]

1.2.2.2.2 从污水处理厂污泥消化上清液中以鸟粪石形式回收磷

早在 1939 年在污水处理厂就已经发现有鸟粪石的存在。但直到 20 世纪 60 年代，才在洛杉矶 Hyperion 污水处理厂注意到它的影响^[44]。污水厂运行人员在位于消化处理后的格栅下侧发现了这种结晶物质。这种结晶现象不仅存在于厌氧消化后处理的格栅中，在管壁、泵、热交换器、厌氧消化装置表面等都普遍存在^{[23][45]}。它的存在对污水处理厂来说就像是瘟疫一样，令管理者们很苦恼。它使管道堵塞、使水泵结垢、甚至影响热交换器的工作效率，需要周期性人工清理，增加了污水处理厂管理运行费用^[23,44,46]。

为了解决鸟粪石在污水处理厂无意识形成所带来的不利影响，尤其是 EU 执行市政污水处理条例(UWWTD) 97/271/EC (21st May 1991)后^[47]，污水处理厂的水处理工艺产生了一些变化。各种同时脱氮除磷的工艺应运而生，污水中高浓度氮磷含量有所降低，尤其是具有生物营养物质去除工艺中，结果污泥中 N、P、Mg 浓度大大提高，这为在该阶段产生鸟粪石提供了有利条件。从污水中回收这些营养元素是具有潜在的经济效益，能够补偿污水处理厂部分处理费用，而鸟粪石结晶可能是达成这些目标最佳的选择^[24,46,48-52]。

I. Çelen 等人^[34]在实验室规模的一反应器内进行实验研究，模拟从污泥厌氧消化处理上清液中合成鸟粪石。鸟粪石沉淀形成采用的是一个从厌氧消化反应器杂质中的分两阶段提纯工艺：首先，沉淀物溶解在酸中，通过离心分离将系统中的杂质去除，离心后的上清液通过加碱再沉淀，实验表明，通过两步处理，鸟粪石晶体形成，并且超过 85%回收的晶体能作为其它应用。该工艺的经济分析表明，回收每千克 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 花费 7.5-8.0 美元。反应速率很快，几乎在几分钟只能完成，这也大大简化了工艺设计，减小了反应器容积^[34]。厌氧上清液是除磷的一个有利环节，在不同工艺下的厌氧环境下控制一定条件大多可以实现以鸟粪石形式

回收鸟粪石^[20,23,53-58]。

鸟粪石结晶工艺很大程度上取决于 pH 值。为了形成鸟粪石并实现较高的磷回收效率，在反应器中准确控制 pH 值十分关键。对 pH 值响应的高度非线性状态，使得人工调控 pH 值很困难，为了解决这一问题，开发了基于模糊逻辑控制软件 (FLC)^[59]，它可以控制带有搅拌的鸟粪石结晶反应器系统内的 pH 值在某一设定值。FLC 的研发基于拉森推理 (Larsen's inference)，为了证实 FLC 软件调控系统 pH 值的稳定性，采用了各种实验，用人工调节 pH 值和带有 FLC 软件控制系统调节 pH 值进行比较，结果证明，采用 FLC 软件控制系统，对 pH 值控制可以达到较高的稳定性，同时能够优化鸟粪石结晶工艺，将操作人员的干扰降至最低。

有研究者推荐使用一个二级处理系统取代传统生物处理系统。该系统先由上流式污泥厌氧反应器进行预处理，再联合化学后处理系统（如：形成鸟粪石沉淀），M. Altınbas 等人^[60]研究用厌氧预处理生活污水，生活污水中混合有 2%和 3%的垃圾浸出液，浸出液原水经进一步化学处理形成鸟粪石沉淀。鸟粪石沉淀以不同的化学计量比 ($Mg:NH_4^+:PO_4^{3-}=1:1:1$ 、 $Mg:NH_4^+:PO_4^{3-}=1.1:1:1$ 和 $Mg:NH_4^+:PO_4^{3-}=1.1:1:1.1$) 进行。

1.2.2.3 对 MAP 形成反应动力学、热力学及其相关模型的研究

MINTEQA2, version 3.11, (EPA, 1991)是一个地球化学物种形成均衡模型，由美国环保局提出。该模型能计算实验室或自然系统中稀溶液中溶解相、吸附相、固相和气相的均衡状态。MINTEQA2 是 MINTEQ 的升级版，由美国贝特尔太平洋西北国家实验室 (Battelle Pacific Northwest Laboratory) 研发，MINTEQ 的研发结合了 MINTEQL 基本数学结构，MINTEQL 拥有美国地质勘测 (US Geological Survey) WATEQ3 (EPA, 1991)模型中发展较为完善的热力学数据库。对 MINTEQA2 补充之后产生了 PRODEFA2(EPA, 1991)，这是一个交互程序，它能创立所需的输入文件，并利用牛顿-拉弗森近似法 (Newton-Raphson approximation method) 处理联立的非线性方程。该模型考虑了鸟粪石系统完整的物种形成过程，能计算各成分的浓度。MINTEQA2 鸟粪石形成模型包括 $H_2PO_4^-$ 、 H_3PO_4 、 OH^- 、 $NH_3(aq)$ 、 $MgOH^+$ 、 $MgPO_4^-$ 、 $MgH_2PO_4^+$ 、 $MgHPO_4(aq)$ 、 HPO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 和 NH_4^+ ^[46]。

H. Harada 等人^[61]开发了一套新的均衡模型来预测鸟粪石的形成。该模型考虑了八种不同沉淀物的形成：鸟粪石 ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$)，磷酸钙($Ca_3(PO_4)_2$)，磷酸氢钙($CaHPO_4$)，氢氧化镁($Mg(OH)_2$)，氢氧化钙($Ca(OH)_2$)，碳酸镁($MgCO_3$)，方解石碳酸钙($CaCO_3$)和白云石 ($CaMg(CO_3)_2$)，模型考虑了离子浓度和温度的影响。对鸟粪石在尿液中形成的实验主要用于确认模型，模型对鸟粪石形成的预测方法与实验结果有很好的符合度。模型预测的最佳 pH 值是 9.4-9.7，为了能使尿液中 99%的磷沉淀下来，镁的浓度是磷浓度的 1.5 倍，基于模型预测所需的 pH 值高于 8.1。

1.2.2.3.1 反应动力学

GA. Ekama 等人^[62]认为混合弱酸/碱的三相 (固/液/气) 化学动力学模型可用于评价养猪废水 (SWW) 厌氧处理工艺以及污泥厌氧消化液 (ADL)，在这两方面应用中，设定一套固定常数 (除了曝气速率，此参数比较特殊)，除了钙离子浓度外，养猪废水其它数据预测结果和实测结果应该是一致的。在该废水中，钙模型预测值和实测数据差异很大，根据模型没有找到原因所在。在模型应用中，这两种废水对于鸟粪石沉淀和无定形磷酸钙 (ACP) 的形成都很有优势，因此 ACP 会和鸟粪石竞争磷形成沉淀，这两种沉淀的绝对量和相对量由溶液起始状态 (如：总有机碳 TOC, Mg, Ca, P 浓度) 以及相对沉淀速率 ($Struvite > ACP$) 和系统条件 (曝气速率、反应时间) 决定。经实验研究，认为该动力学模型能较恰当前预测

与时间相关的弱酸/碱化学反应,并且最终平衡态出现时,是多种矿物竞争,同时或相继形成同类沉淀物。该研究的不足在于缺乏基于化学的传统平衡代数模型,而有学者研究分离出来的尿液中鸟粪石沉淀的动力学^[63-65],以及其他系统中鸟粪石沉淀的动力学^[66]。

1.2.2.3.2 热力学研究

MD IMTIAJ ALI等人^[67]采用gPROMS 程序软件开发研究所有Mg、PO₄³⁻和NH₄-N混合而成的配合物的热力学模型。通过实验室阶段性实验证明采用的结晶技术可实现80%鸟粪石回收率。实验室在一恒定的pH值下进行,采用分析纯MgCl₂和NH₄H₂PO₄溶液合成鸟粪石,用研磨5g硅酸棚玻璃做为实验晶种。

Mg、PO₄³⁻和 NH₄⁺在溶液中以离子态形式存在对鸟粪石的形成起着至关重要的作用,自由离子 Mg²⁺、PO₄³⁻和 NH₄⁺按照以下化学反应平衡方程形成鸟粪石(见式 1.2):



在化学溶液中形成鸟粪石的关键参数是溶液过饱和度、pH 和反应物起始浓度。溶液中残余的 Mg²⁺、PO₄³⁻和 NH₄⁺以多种复杂形式存在: Mg²⁺、MgOH⁺、MgH₂PO₄⁺、MgHPO₄、H₃PO₄、H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻、PO₄³⁻、MgPO₄⁻和 NH₃(aq)。

基于溶液中镁、氨、磷酸盐建立了一个计算机模型。输入溶液 pH 值和流出液各物质浓度,用视差法和离子逐次逼近法来估算饱和度。基底物质的存在(如 NaOH)能够促进游离的 PO₄³⁻的增加,从而增大过饱和度^[67]。

1.2.3 磷回收存在问题

虽然目前磷回收的研究很多,也有一定程度的应用,但仍存在不少问题。

从污泥和污泥焚烧灰中回收磷具有回收率高、污泥量减少,同时又能回收金属等优点,但是药剂投加和能源消耗使得该方法的成本很高,另外,焚烧可能造成不可忽视的环境污染。

从污水中回收磷的研究在不断深入,尤其是针对鸟粪石的研究,但是真正用于实践的还是少数,主要是一些发达国家应用于污泥厌氧消化阶段和养猪场的磷回收,国内在实际应用环节还比较薄弱。此外,对于鸟粪石的分析方面还不是很完善,目前仍主要集中于鸟粪石的定性分析。这给确定鸟粪石的含量带来了一些障碍和误区,研究者大多通过对比鸟粪石 X 射线衍射(XRD)标准卡来粗略估计鸟粪石含量。这个估计一旦有误,那之前很多关于确定鸟粪石形成的最佳条件的研究可能就是有偏差的。因此,定量确定鸟粪石的含量应该纳入磷回收的研究内容中。

1.3 研究的目的是和意义

综上所述,以鸟粪石沉淀回收磷的概念已深入人心,国内外大量的研究者纷纷对此进行了研究,欧洲不少污水处理厂、养猪场甚至将该技术应用到了实践中。但国内外对该技术尚缺乏系统的理论研究,而国内研究才刚刚起步。另外,国内外对鸟粪石的很多研究还未达成共识,因此,深入系统地研究鸟粪石沉淀形成的影响因素及规律,并寻找一种简单易行的确定鸟粪石含量的方法,为该技术的工业化应用提供理论依据和基础数据,早日实现废水中磷的回收和循环利用,达到变废为宝的目的,具有重要的理论价值和现实意义。

针对鸟粪石形成影响因素的研究很多，主要集中于 pH 的影响，期望从中获得一个最佳的 pH，但由于众多研究人员确定最佳 pH 的标准不同，得出的结论也各不相同。而 pH 的对鸟粪石形成的影响是重中之重，如果在这个问题上有偏差，可能会给后续的研究带来更大的偏差甚至是错误。根据作者初期的一些实验研究发现，鸟粪石在低 pH 的纯度更高，高 pH 时，由于 NH_3 的挥发，产物发生了变化。而很多学者却认为高 pH 更有利于鸟粪石的形成（见表 3.1）。

为此，本文拟着重开展以下几个方面的研究：

（1）多角度对鸟粪石沉淀产物进行分析，根据结果进行比较，确定一种计算鸟粪石纯度的方法。

（2）以沉淀中鸟粪石含量和系统的磷去除率为依据，通过实验得出鸟粪石形成的最佳 pH 范围。

（3）由于污水中钙离子的存在不容忽视，考察钙离子对鸟粪石形成的影响。

（4）对如何加速鸟粪石的形成进行一些初步研究。

第2章 鸟粪石目标产物的分析

2.1 前言

磷酸铵镁一般以一水和六水化合物的形式存在，其分子式分别为： $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ 和 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ （鸟粪石）。纯净体呈白色晶体粉末状，还会以大单晶体、微小晶体、凝乳、凝胶块的形式出现，比重是 1.7，溶于酸，不溶于碱。实验室合成的鸟粪石为白色粉末状，颗粒分布均匀。鸟粪石在人体尿路系统中形成的鸟粪石（结石）以及在大自然中经风化沉积形成的鸟粪石（矿石）都需要经历很长的时间，其形状多为块状，这与人工合成的粉末不同。

除了水处理，医学界和矿物学界也很关注鸟粪石的分析工作，通常采用显微镜照相技术观察鸟粪石的表观形态^[33]，对鸟粪石物相组成通常采用 X 射线衍射技术(XRD)^[33,35,68-72]、扫描电镜能谱(SEM-EDS)^[35,68]、傅立叶红外分析 (FT-IR)^[68,73,75-76]、热分析 (TG)^[73-74,68] 等。

对于合成的鸟粪石，本研究最关心的问题有两个，第一，获得的产物是否是我们期待的目标产物——鸟粪石；第二，产物中鸟粪石的含量有多少。简单的说就是对产物进行定性和定量分析。为了找到答案，分别采用显微镜图像分析、X 射线衍射 (XRD)、红外光谱分析、热分析、元素分析等方法对鸟粪石的结构形态、沉淀物的组成、热学特性等进行分析，并建立一种定量计算鸟粪石纯度的方法，为后续分析鸟粪石形成的影响因素及加速问题提供依据。

2.2 实验方法和材料

2.2.1 材料

合成鸟粪石所用的 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 NH_4Cl 和 $NaOH$ 等药品均为分析纯化学试剂。纯鸟粪石（纯度为 99.0%，美国 Alfa-Aesar 公司生产）作为分析参考样品。

2.2.2 鸟粪石合成

反应溶液 I 用 0.5 L 超纯水溶解 5.0 mmol $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ；反应溶液 II 用 0.5 L 超纯水溶解 6.0 mmol $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 15.0 mmol NH_4Cl 。首先把溶液 II 移入 1.5 L 塑料烧杯中，然后再将溶液 I 缓慢倒入烧杯，并使之充分混合。混合液中初始 Mg: N: P 比为 1.2:3:1。用磁力搅拌器对混合溶液进行单向搅拌。从 pH=7.0 开始，用 $NaOH$ 溶液（先使用过饱和 $NaOH$ 溶液，之后再使用 1 mol/L $NaOH$ 溶液）以 0.5 个 pH 为递增单位，分别调节混合溶液 pH，范围在 7.0-11.5。在室温条件下（约 25℃）反应 30 min 后，出现白色沉淀物。为尽可能减少对已生成的晶体的破坏，反应过程中应保持磁力搅拌器低速转动。反应结束后将溶液静置、陈化 1 h，以获得较大晶型的晶体。最后，过滤沉淀物，并用少量超纯水多次洗涤，以除去可能存在的可溶性杂质（如，铵化合物）。所得沉淀经自然干燥后，在室温（25℃）下于干燥器中储存。

2.3 实验分析

为了了解实验室合成产物的特性,确定产物的主要成分和结构,分别采用显微镜照相技术、XRD、FT-IR、TG、元素分析等方法,观察产物的形态、结构并分析产物中主要官能团、主要成分和产物热学特性。

2.3.1 沉淀物的图像分析

使用安装在 Zeiss 显微镜上的高分辨率彩色数字照相机 (AxioCam MRc5) 进行显微镜图像分析。

先对购买的纯度为 99% 的鸟粪石拍照 (见图 2.1), 从外观来看, 商购鸟粪石也是白色粉末, 但是粉末不是很均匀, 中间夹杂着一些粒径稍大的细微小颗粒, 密度比实验合成的粉末小, 不易压实。从电子显微镜照片来看, 该产品的颗粒很大, 视野里所看到的颗粒都是被压断了的小颗粒, 可以清晰地看到颗粒有断裂的痕迹, 断层处棱角清晰、尖锐, 如果未发生断裂, 获得的图像应该是棒状的。

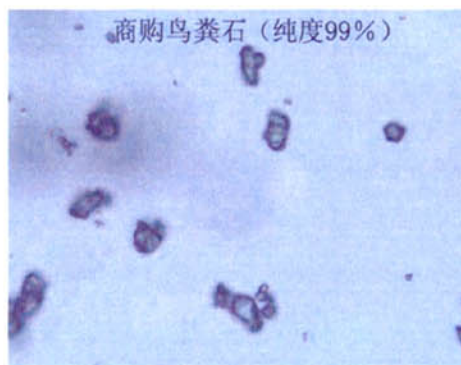


图 2.1 商购鸟粪石电子显微镜照片

为了形成对比, 将合成的鸟粪石粉末也逐一拍照 (见图 2.2)。从图中可看出粉末颗粒基本呈棒状, 随着 pH 升高, 晶体形态逐渐由清晰可见的棒状转化为碎颗粒, 颜色由透明到染有些许褐色。和图 2.1 相比, 合成的产物形态较为完整, 少有断裂现象, 如果单从显微镜图像比较, 图 2.2 中 pH=7.0-8.0 的产物更接近商购鸟粪石, 颗粒大且清晰、无杂色、少有细小的杂粒。

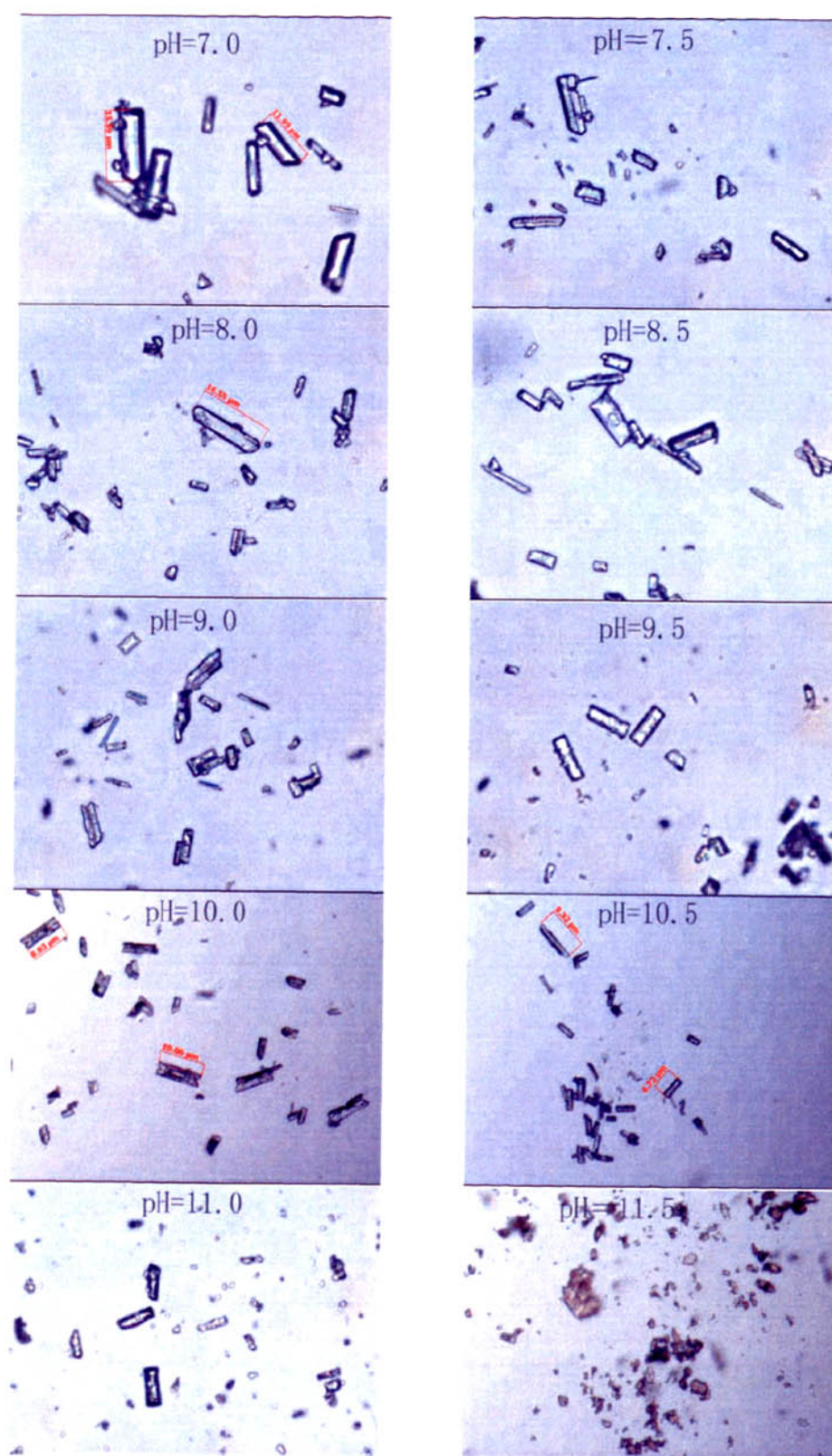


图 2.2 合成产物电子显微镜照片

2.3.2 沉淀物 X 射线衍射谱图分析

2.3.2.1 X 射线衍射技术优缺点

早在 1919 年 A.W.Hull 已经指出, 可以用 X 射线衍射进行物相鉴定, 但 X 射线真正成为一种常规的物相检验手段, 是 1938 年以后的事了。随着 X 射线技术的不断发展, X 射线衍射不但能定性分析物质中的物相, 还能定量分析各物相的含量。

对每种物质成材料, 常常需要弄清楚它含有什么元素, 每种元素的存在状态如何。含有什么元素, 是成分分析的问题, 回答元素的存在状态, 则是物相分析的问题。利用化学分析方法, 不仅能够确定含有什么元素, 还能知道每种元素的百分含量。但是用普通的化学方法(如容量、重量、比色、极谱和光谱等), 只能得出每种元素的含量, 而不能说明其存在状态。假如有 A、B 两元素在同一容器中加入加热, 可生成化合物 AB, 但该反应进行没有, 有多少生成了 AB, 剩下还有没有 A 或 B, 用普通的化学方法是难于鉴别的。对上述问题可以用 X 射线衍射进行物相的定性和定量分析。

材料的定性物相分析, 就是要确定材料含有什么物相。由衍射原理可知, 物质的 X 射线衍射花样, 与物质内部晶体结构有关。每种结晶物质都有其特定的结构参数(包括晶体结构类型, 晶胞中原子、离子或分子的位置和数目等), 因此, 没有两种结晶物质会给出完全相同的衍射花样。所以, 根据某一待测样品的衍射花样, 不仅可以知道物质的化学成分, 还能知道它们的存在状态, 即能知道某元素是以单质存在或者以化合物、混合物及同素异构体存在。

尽管 X 射线衍射技术有如此多的优点, 但是仍然存在它的局限性。X 射线物相定量的精度不大, 尤其是对于多相混合物的分析, 其原因有四: 首先, 由于 X 射线物相定量分析是以衍射线的强度作根据, 衍射线的强度要求较高的精度, 分析仪器的精度不高会带来很大的误差; 另外, 各种物质散射 X 射线能力相差十分悬殊, 当混合物中某物相的含量很少时, 或某物相各晶面反射能力很弱时, 它的衍射线可能难于显现, 因此, X 射线衍射分析只能肯定某物相的存在, 而不能确定某相的不存在; 第三, 影响强度数据的因素太多, 一般不能得到准确的强度数据; 第四, 多相混合物的衍射线条可能有重叠现象, 且高角度线的重叠机会更多。如果重叠线为三强线之一, 则物相分析将变得更复杂。

因此 X 射线物相定量分析一般只能获得混合物中各种物相的大致的含量比。X 射线物相定量分析法主要用于经常研究的对象上, 如长时间的大量的研究铝土矿中各种矿物的含量比时, 采用 X 射线物相定量分析可以节省大量的时间和经费。但对于其它一些领域, X 射线物相定量分析法仍在探索中。

2.3.2.2 PDF 卡片

当试样为多相混合物时, 其衍射花样为各组成相衍射花样的叠加。显然, 如果事前对每种单相物质都测定一组面间距 d 值和相应的衍射强度(相对强度), 并制成卡片, 那么在测定多相混合物的物相时, 只需将待测样测定的一组 d 和对应的相对强度, 与某卡片的一组 d 和相对强度进行比较, 一旦其中的部份线条的 d 和 I/I_1 (相对强度)与卡片记载的数据完全吻合, 则多相混合物就含有卡片记载的物相。同理, 可以对多相混合物的其余相逐一进行鉴定, 这些卡片就是 PDF 卡片。

1938 年 Dow 化学公司的 J.D.Hanawalt 等公布了他们摄制的上千种物质的衍射花样, 并将其分类, 给出每种物质三条最强线的面间距索引(称为 Hanawalt 索引)。1941 年美国材料实验协会(The American Society for Testing Materials, 简称 ASTM)提出推广, 将每种物质的面间距 d 和相对强度 I/I_1 及其他一些数据以卡片形式出版(称 ASTM 卡), 公布了 1300 种物

质的衍射数据。以后, ASTM 卡片逐年增添。1969 年起, 由 ASTM 和英、法、加拿大等国家的有关协会组成国际机构“粉末衍射标准联合委员会”, 负责卡片的搜集、校订和编辑工作, 所以以后的卡片称为粉末衍射卡(the Powder Diffraction File), 简称 PDF 卡, 或称 JCPDS 卡(The Joint Committee: Powder Diffraction Standards)。目前 PDF 卡数量已经超过了 14 万张。在我们的实验分析中参照的也是这些 PDF 卡片。

2.3.2.2 对合成品的 XRD 图谱分析

对实验室合成的白色沉淀物经干燥后, 用日本 Rigaku D/max IIIA X 射线衍射仪 (CuK α 辐射, $\lambda=1.5406\text{\AA}$, 连续扫描记谱, 扫描起始角为 10° , 终止角为 80° , 扫描速度为 $3^\circ/\text{min}$) 分析粉末特征。

先分析购买的鸟粪石的谱图 (见图 2.3) 从图中可以看出, 商购鸟粪石的特征峰都很明显, 对照粉末衍射卡片, 所得谱图特征峰与卡号 15-0762 的 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的标准模拟谱图 (见图 2.4) 吻合的非常好。

卡号为 15-0762 的 PDF 卡片 (见表 2.1), 图中阴影部分既为鸟粪石的特征峰数据, 该卡片是 1964 年收集的, 当时收集的数据有限, 衍射角从 0° - 50° , 强度以百分制记, 总共收集了 39 条衍射线, 其中强度最大的 7 条为鸟粪石的特征谱线 (见图 2.4)。对比图 2.3 每条特征谱线都一一对应, 拟合的很好, 说明主要物相是 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

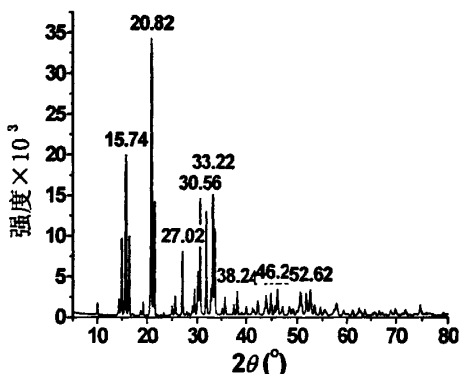


图 2.3 商购鸟粪石 XRD 谱图

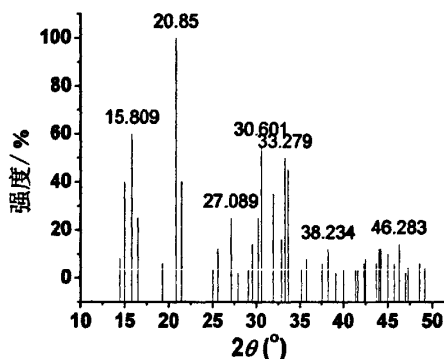
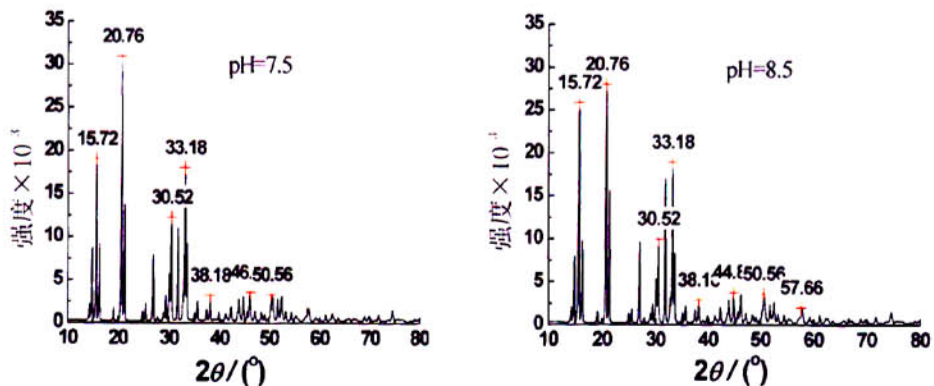


图 2.4 鸟粪石标准卡片模拟谱图

表 2.1 鸟粪石标准 PDF 卡片

PDF#15-0762: OM=Star(+); d=(Unknown); l=Diffractometer										PDF Card					
Struvite_syn															
N H4 Mg P O4 16 H2O															
Radiation=CuKa1				Lambda=1.54056				Filter=Ni							
Calibration=Internal(W)				d-Cutoff=				IIC(RIR)=1.00							
Ref= Natl Bur Stand (US) Monogr 25 3 41 (1964)															
Orthorhombic - Powder Diffraction: Pm21n (31)						Z=2		mp=							
Cell=6.945x11.209x6.1355						Pearson=0P58 (7)									
Density(c)=1.705		Density(m)=1.711		Mwt=245.41		Vol=477.58		F(30)=70.9(0.111,38)							
Ref= lbid															
NOTE: Sample was precipitated from a solution of Mg S O4 by adding (N H4)2 H P O4. Spectrographic analysis: 0.01 to 0.1% Na and 0.001 to 0.01% each of Ca, Fe, and Si. Pattern taken at 25 C. See ICSD 14269 (PDF 01-071-2089)															
Color: Colorless															
Strong Line: 4.26 X 5.60 6.2 62.6 2.69 5.2 66.5 5.91 4.4 14.4 2.80 4.5 38 3.3 29.3															
39 Lines: Wavelength to Compute Theta = 1.54056A(Cu), % - Type = (Unknown)															
#	d(A)	h	k	l	2-Theta	Theta	I(2d)	#	d(A)	h	k	l	2-Theta	Theta	I(2d)
1	6.1400	8 0	0 0	1	14.414	7.207	0.0814	21	2.5110	8 0	1 2 2	35 728	17.864	0.1991	
2	5.9050	40 0	1 1 0	14.991	7.495	0.0847	22	2.3940	6 0	1 4 1	37 538	18.769	0.2089		
3	5.6010	80 0	0 2 0	15.809	7.905	0.0893	23	2.3520	12 0	2 3 1	38 234	19.117	0.2126		
4	5.3780	25 0	0 1 1	16.469	8.235	0.0930	24	2.3000	2 0	2 0 2	39 133	19.567	0.2174		
5	4.6000	6 0	1 0 1	19.279	9.640	0.1087	25	2.2530	4 0	2 1 2	39 984	19.992	0.2219		
6	4.2570	100 0	1 1 1	20.850	10.425	0.1175	26	2.1800	4 0	2 4 0	41 383	20.692	0.2294		
7	4.1390	40 0	0 2 1	21.451	10.725	0.1208	27	2.1670	4 0	3 0 1	41 643	20.822	0.2307		
8	3.5570	4 0	1 2 1	25.013	12.507	0.1406	28	2.1330	6 0	1 5 0	42 339	21.169	0.2344		
9	3.4750	12 0	2 0 0	25.613	12.807	0.1439	29	2.1270	8 0	2 2 2	42 464	21.232	0.2351		
10	3.2890	25 0	1 2 0	27.089	13.544	0.1520	30	2.0690	6 0	0 4 2	43 715	21.857	0.2417		
11	3.1920	2 0	0 3 1	27.928	13.964	0.1566	31	2.0540	12 0	2 4 1	44 050	22.025	0.2434		
12	3.0670	4 0	0 0 2	29.091	14.546	0.1630	32	2.0460	12 0	0 0 3	44 232	22.116	0.2444		
13	3.0220	14 0	2 0 1	29.534	14.767	0.1655	33	2.0140	10 0	1 5 1	44 973	22.486	0.2483		
14	2.9580	25 0	0 1 2	30.188	15.094	0.1690	34	1.9830	6 0	1 4 2	45 715	22.856	0.2521		
15	2.9190	55 0	2 1 1	30.601	15.301	0.1713	35	1.9600	14 0	1 0 3	46 283	23.141	0.2551		
16	2.8020	35 0	0 4 0	31.913	15.956	0.1784	36	1.9320	2 0	1 1 3	46 993	23.497	0.2588		
17	2.7220	16 0	1 1 2	32.877	16.438	0.1837	37	1.9210	4 0	0 2 3	47 279	23.639	0.2603		
18	2.6900	50 0	0 2 2	33.279	16.640	0.1859	38	1.8730	6 0	3 3 1	48 567	24.284	0.2670		
19	2.6600	45 0	2 2 1	33.665	16.833	0.1880	39	1.8510	4 0	1 2 3	49 183	24.591	0.2701		
20	2.5480	4 0	0 4 1	35.193	17.596	0.1962									

根据上述方法，依次对合成的鸟粪石粉末进行 X 射线衍射，所得衍射谱图见图 2.5。



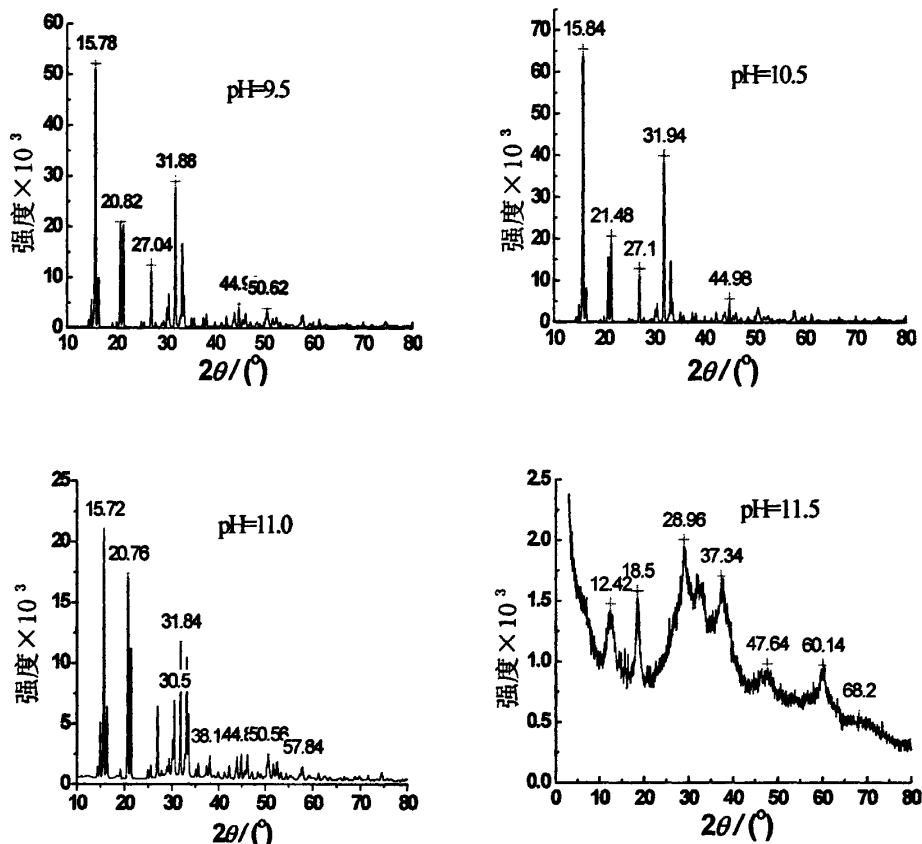


图 2.5 合成鸟粪石不同 pH 的 XRD 谱图

对照图 2.4 可发现, 图 2.5 中 $\text{pH} < 8.5$ 的沉淀物 X 射线衍射谱图中各特征峰的强度和位置基本与标准谱图相符, $\text{pH} > 8.5$, 沉淀物衍射数据与标准谱图相比有了较大的差别, 特征峰强度和位置都发生了较大改变, $\text{pH} = 9.5-11.0$, 鸟粪石的第 1 强峰和第 2 强峰强弱顺序发生交换, 原来的第 1 强峰变成了第 2 强峰, 而第 2 强峰变成了第 1 强峰, 这说明产物中的主要物相发生了变化, 尤其是 $\text{pH} = 11.5$, 鸟粪石的各特征峰都发生了变化, 其主要成分已不再是鸟粪石。

为了能对对比得更清楚, 使用 XRD 分析软件 Jade5 将购买的鸟粪石和不同 pH 的沉淀物 XRD 谱图进行 3D 图形对比 (见图 2.6), 从谱线 6 ($\text{pH} = 9.5$) 开始, 特征谱线的强度发生了变化, 有的谱线甚至出现了其它噪音峰 (如谱线 7)。鸟粪石的几条较强的特征峰在谱线 10 ($\text{pH} = 11.5$) 完全消失了, 成分发生了很大变化。

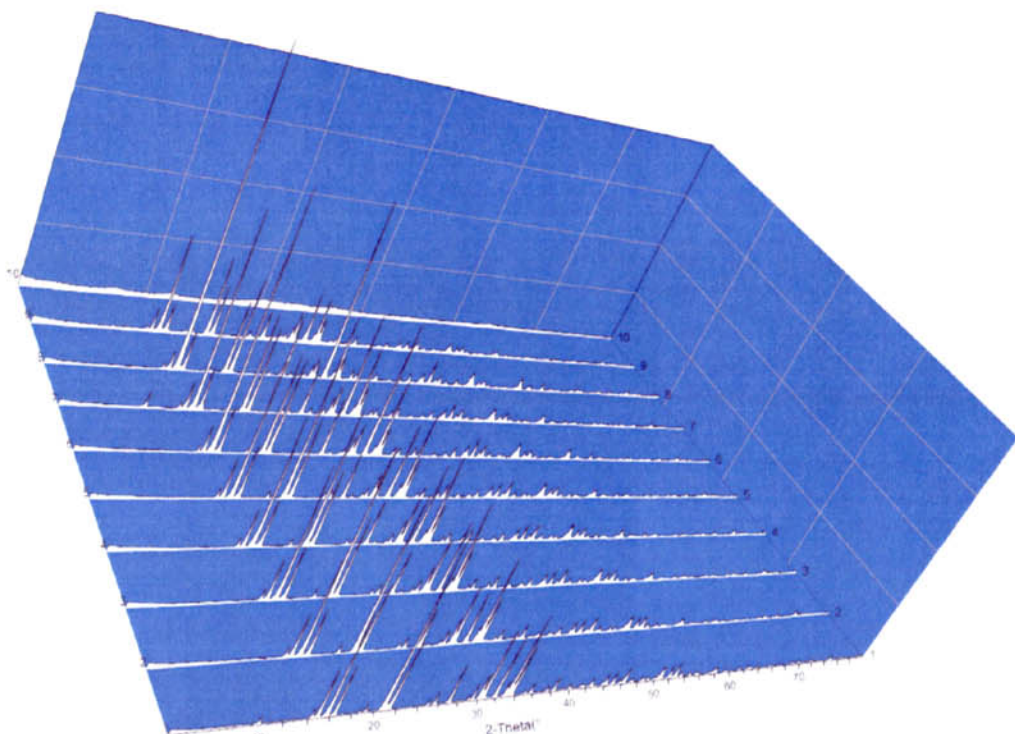


图 2.6 不同条件 XRD 的 3D 图对比

1—商购鸟粪石, 2—pH=7.5, 3—pH=8.0, 4—pH=8.5, 5—pH=9.0, 6—pH=9.5, 7—pH=10.0, 8—pH=10.5, 9—pH=11.0, 10—pH=11.5。

和本实验相比, Chandrajith 等人^[76]在对人体肾结石样品进行分析, 通过 XRD 收集到的数据对比 JCPDS 数据, 认为主要成分是一水和草酸钙。而 Le Corre 等人^[35]在研究钙对鸟粪石影响过程中, 不含钙的体系所获得的 XRD 谱图和本实验所得谱图 (pH=7.5-8.5) 基本一致。

从理论上讲, XRD 有可能定量分析混合沉淀物中鸟粪石的含量。但实际上, 由于污水成分复杂, 沉淀物成分也变得异常复杂且不确定, 这就很难利用 XRD 技术对鸟粪石含量进行定量分析。

2.3.3 沉淀物红外光谱分析

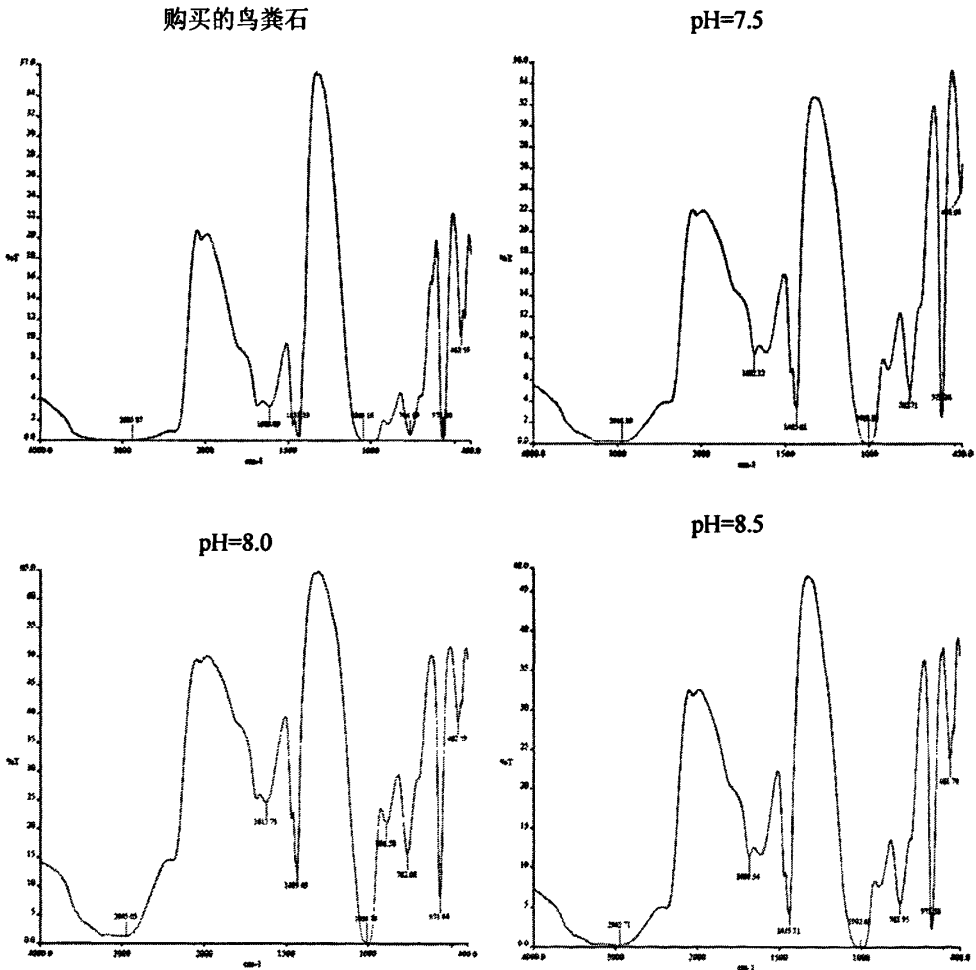
红外光谱常作为“分子指纹”广泛应用于分子结构研究和物质种类的鉴别。将试样的谱图与标准谱图进行对照, 或者与文献上的谱图进行对照, 如果两张谱图各吸收峰的位置和形状完全相同, 峰的相对强度一样, 就可以认为样品是该种标准物。如果两张谱图不一样, 或峰位不一致, 则说明两者不为同一化合物, 或样品有杂质。如用计算机谱图检索, 则采用相似度来判别。使用文献上的谱图应当注意试样的物态、结晶状态、溶剂、测定条件以及所用仪器类型均应与标准谱图相同。标准谱图主要有 3 种: 萨特勒 (Sadtler) 标准红外光谱图、Aldrich 红外谱图库和 Sigma Fourier 红外光谱图库。

红外光谱分析分为定性分析、定量分析和未知物的分析。通常使用者在日常分析测试中, 主要是从事定性分析。对于简单体系, 如两种组分体系的定量分析相对来说比较容易。对于复杂体系, 如三种组分以上的体系进行定量分析就不那么容易了。特别是对于那些化学性质相似、结构相似的同系物, 多组分体系的定量分析就更难了。红外光谱分析可以通过未知物样品光谱中特征吸收峰的位置和形状来推测未知物的组成, 根据未知物各组分的特征吸收

峰强度来计算各组分的含量,但是如果未知物的组分在4种以上,红外剖析就很难了,对于含量低于5%的组分,红外监测很困难,含量在20%以上的组分,一般不容易漏检。

确定分子所含基团及化学键的类型,每一种不同结构的分子都有其特征的红外光谱,图谱上每一个吸收带代表分子中某一个基团或化学键的特定振动形式。铵离子 NH_4^+ 中的四个H原子是等价的, NH_4^+ 基团为四面体构型, NH_4^+ 基团有四种振动模式,分别为 NH_4^+ 对称伸缩振动 (ν_1)、对称变角振动 (ν_2)、反对称伸缩振动 (ν_3) 和不对称变角振动 (ν_4)。它们的振动频率分别为 $3075\text{-}3030\text{cm}^{-1}$ 、 $1720\text{-}1665\text{cm}^{-1}$ 、 $3265\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ 和 $1500\text{-}1385\text{cm}^{-1}$ 。反对称和对称伸缩振动谱带较宽,强度中等,前者比后者强,对称变角振动谱带很弱。不对称变角振动谱带非常强,甚至会在 2800cm^{-1} 左右出现它的一级倍频峰。磷酸根 PO_4^{3-} 基团中的四个氧原子在正四面体的四个顶角上,四个氧原子是等价的。 PO_4^{3-} 基团存在四种振动模式,既对称伸缩振动 (ν_1)、对称变角振动 (ν_2)、反对称伸缩振动 (ν_3) 和不对称变角振动 (ν_4) [77]。

实验中,不同条件沉淀物红外谱图(见图2.7)采用KBr压片,在Spectrum 100 FT-IR傅立叶变换红外光谱仪(珀金埃尔默公司)上 $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ 区域获得。



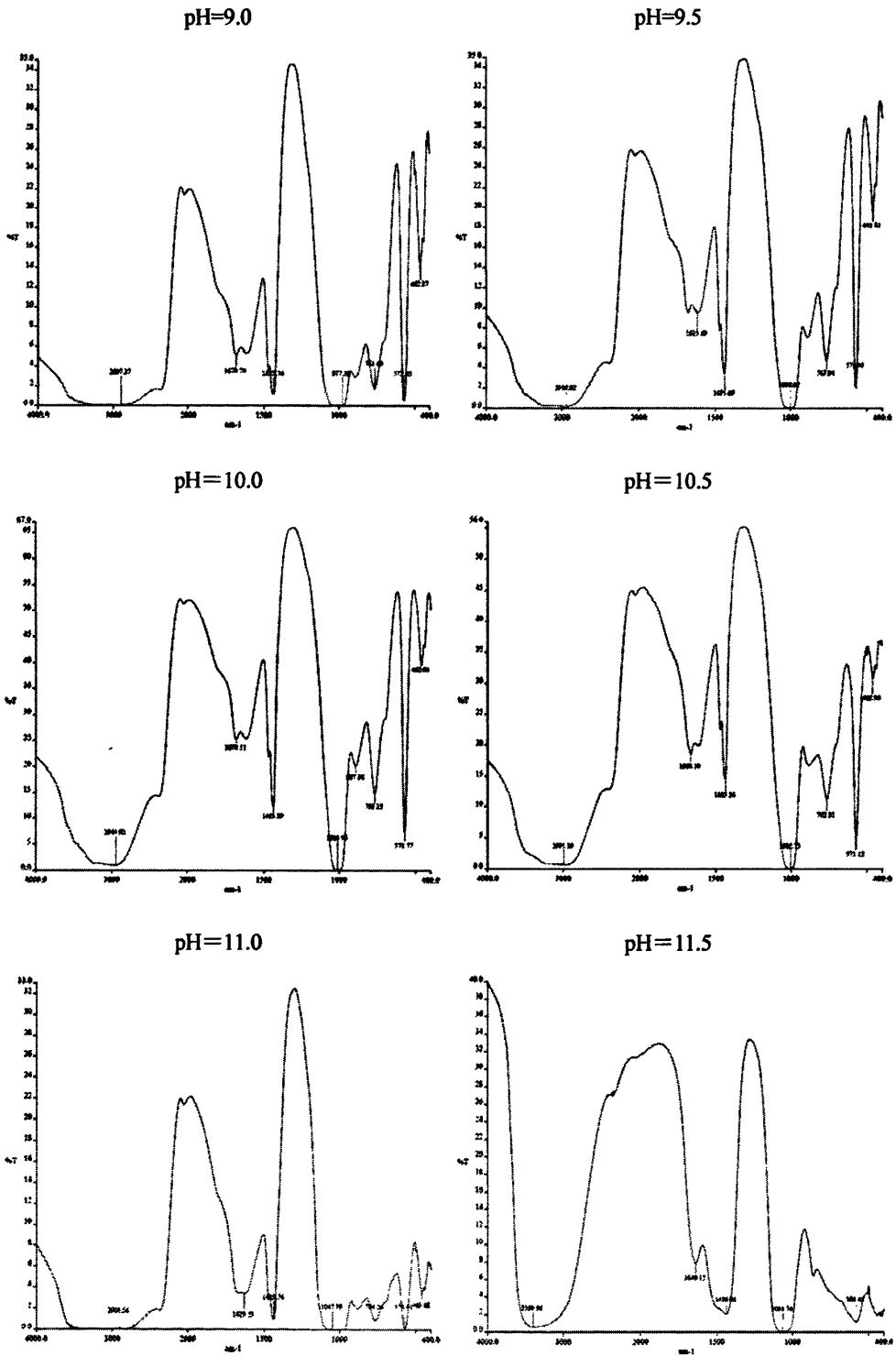


图 2.7 沉淀物红外谱图

所得谱图（除 pH=11.0 和 11.5）与门克(1962 年)，以及 Soptrajanov 等(1967 年)获得的鸟粪石红外光谱很相似^[78]。Spotrajanov 等还从一些谱带得到了合理的归属，位于 455 cm^{-1}

和 438 cm^{-1} 附近的吸收峰是磷酸盐的 ν_2 , 1000 cm^{-1} 附近的吸收峰是磷酸盐的 ν_3 , 568 cm^{-1} 附近的吸收峰是磷酸盐的 ν_4 , 1465 cm^{-1} 、 1445 cm^{-1} 和 1430 cm^{-1} 是 NH_4^+ 的 ν_4 ^[78], 而孙卫东等认为位于 1468 和 1435 cm^{-1} 处的吸收峰是镁离子的典型表现。 1004 cm^{-1} 处的归属于 Spotrajanov 等的判断一致^[79]。而不含 NH_4^+ 的磷镁石 ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 红外谱图, 位于 1468 和 1435 cm^{-1} 处并无吸收峰^[80]。 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (米勒和威尔金斯, 1952) 和 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (勒尔, 1967) 在此处也无吸收峰^[78]。因此, Spotrajanov 等人的结论较为合理。

从图 2.8 中红外谱图来看。pH=7.5-10.5 沉淀物谱图在 455 cm^{-1} 、 568 cm^{-1} 、 1000 cm^{-1} 处的磷酸盐吸收峰和 1430 cm^{-1} NH_4^+ 的吸收峰都很明显, 且从峰数、峰位、峰形和峰强都与购买的鸟粪石无很大差异, 这说明它们的主要官能团是一致的。而 pH=11.0-11.5 沉淀物的上述主要特征峰都发生了很大的位移, 峰形发生了部分变形, 强度也明显减弱, 说明产物中的主要官能团发生了很大改变。

Frost 等人^[73]对经热处理后进行拉曼和红外光谱分析, 同未经热处理的拉曼和红外谱图进行对比。

鸟粪石的拉曼光谱在 3239 cm^{-1} 、 3115 cm^{-1} 和 2921 cm^{-1} 处出现谱带, 在 2903 cm^{-1} 和 2368 cm^{-1} 出现额外的谱带。通过热处理, 这些谱带都消失了, 且在 3650 cm^{-1} 处出现一个较宽的低强度谱带。该谱带归因于水的吸收。

鸟粪石的红外光谱在 1675 cm^{-1} 、 1591 cm^{-1} 和 1440 cm^{-1} 处出现谱带。第一个谱带是水的 HOH 变形振动, 接下来的 2 个谱带是 NH_4 的 HNH 变形振动。这些谱带在经热处理后的谱图中同样消失了, 尽管在 1658 cm^{-1} 和 1596 cm^{-1} 处出现了低强度的吸收峰。这些谱带其实是由水的弯曲振动引起的。拉曼光谱在这些区域并没有出现吸收峰。未经热处理的鸟粪石红外光谱在 980 cm^{-1} 和 1065 cm^{-1} 出现谱带。这些谱带是反对称拉伸振动。等价的谱带是拉曼光谱在 1077 cm^{-1} 和 1013 cm^{-1} 的谱带。 949 cm^{-1} 处的谱带是对称拉伸振动。经过热处理, 红外光谱在 997 cm^{-1} 、 1059 cm^{-1} 和 1125 cm^{-1} , 拉曼光谱在 970 cm^{-1} 、 1077 cm^{-1} 和 1247 cm^{-1} 处的吸收是 PO_4 反对称振动。

在 678 和 748 cm^{-1} 处的红外谱带归属于水的振动和 NH_4 的摇摆振动。这些谱带经热处理后消失了。在 567 cm^{-1} 和 552 cm^{-1} 的两个红外谱带归属于 PO_4 的弯曲振动。热处理后, 这些谱带移至 597 cm^{-1} 和 560 cm^{-1} 。在图 6 的拉曼光谱中, 在 564 cm^{-1} 处归属于该振动。在 463 cm^{-1} 和 428 cm^{-1} 处的 2 个谱带归属于弯曲振动。这些谱带在处理后的鸟粪石中也消失了。在 300 cm^{-1} 、 242 cm^{-1} 、 228 cm^{-1} 和 206 cm^{-1} 处的其它谱带归属于晶格振动。

Spotrajanov 等人^[75]对 3 种化合物 ($\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (KMP)、 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (NMP) 和 $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MNA)) 进行了红外和拉曼光谱分析。拉曼光谱和红外光谱相比, 在细节上表征能力稍弱些, 但是从整体外观看, 没有太大差别。

Chandrajith 等人^[76]对肾结石样品进行分析, FT-IR 收集到的数据在 660 cm^{-1} 、 835 cm^{-1} 、 1114 cm^{-1} 、 1314 cm^{-1} 、 1326 cm^{-1} 、 1642 cm^{-1} 、 1904 cm^{-1} 和 2307 cm^{-1} 。并对部分谱带归属做出了解释, 1373 cm^{-1} 是 C=O 振动特征峰, 并不是很强, 呈驼峰, 1326 cm^{-1} 是 C-O 振动特征峰, 1314 cm^{-1} 是一水草酸钙的金属羧酸盐峰, 1642 cm^{-1} 是草酸钙分子特征峰, 835 cm^{-1} 是一水草酸钙的特征峰。

综上所述, 可以确定本实验在 455 cm^{-1} 、 568 cm^{-1} 、 1000 cm^{-1} 是磷酸盐吸收峰, 而 1430 cm^{-1} 是 NH_4^+ 的吸收峰。pH=7.5-10.5 沉淀物谱图从峰数、峰位、峰形和峰强都与购买的鸟粪石无很大差异, 这说明它们都含有磷酸根和氨根, 且含量在 20% 以上。而 pH=11.0-11.5 沉淀物的上述主要特征峰都发生了很大的位移, 峰形发生了部分变形, 强度也明显减弱, 说明鸟粪石的两个主要官能团磷酸根和氨根都消失或含量减少了, 其含量可能低于 5%。但有一个问题是值得注意的, 通常 NH_4 的不对称变角振动 (发生在 $1500-1385\text{ cm}^{-1}$) 非常强, 即便产物中该官能团含量较低, 也会出现强的吸收峰, 因此, 不能依此判断产物中氨氮含量的多少, 也就

无法判断鸟粪石含量的多少。

从理论上讲,红外光谱可以用于定量分析,但:1)红外谱图复杂,相邻峰重叠多,难以找到合适的检测峰;2)红外谱图峰形窄,光源强度低,检测器灵敏度低,因而必须使用较宽的狭缝。这些因素导致对比尔定律的偏离;3)由于污水成分复杂,沉淀物成分也变得异常复杂且不确定,这就很难利用红外光谱对鸟粪石含量进行定量分析。

2.3.4 沉淀物热分析

热分析是通过测定物质加热或冷却过程中物理性质(目前主要是重量和能量)的变化来研究物质性质及其变化,或者对物质进行分析鉴别的一种技术。热分析广泛应用于无机、有机、高分子化合物、冶金与地质、电器及电子用品、生物及医学、石油化工、轻工等领域^[61]。

应用最广泛的方法是热重(TG)和差热分析(DTA),其次是差示扫描量热法(DSC),这三者构成了热分析的三大支柱,占到热分析总应用的75%以上。在本实验中主要采用了热重和差热分析。

热重法(Thermogravimetry)简称TG,是在程序控制温度下,测量物质的质量与温度关系的一种技术。

差热分析(Differential Thermal Analysis)简称DTA,是在程序控制温度下,建立被测物质和参比物的温度差与温度关系的一种技术。

热分析只能给出试样的重量变化及吸热或放热情况,解释曲线常常是困难的,特别是对多组分试样作的热分析曲线尤其困难。目前,解释曲线最现实的办法就是把热分析与其它仪器串接或间歇联用,常用气相色谱仪、质谱仪、红外光谱仪、X-ray衍射仪等对逸出气体和固体残留物进行连续的或间断的,在线的或离线的分析,从而推断出反应机理。

本实验采用ZRY-1P热分析仪对粉末进行热分析,以10℃/min的速度从室温升至600℃,空气环境, α - Al_2O_3 作为参比。所得TG和DTA曲线如图2.8所示。如图2.8(不同pH的TG曲线并无很大区别,所以只列出了前几组曲线)所示,粉末从50℃以后开始发生较大变化,成品质量逐渐减少,这与相关文献中所提吻合^[49]。然后到100℃以后变化还在进行,但较为缓慢,到600℃左右基本保持稳定,质量损失45%左右。该结果和Frost等人^[73]的研究基本一致,其总失重率为42%,其中铵根离子以氨气的形式失去(7.34%),另外还有部分水失去(34.65%),即1mol鸟粪石,在此过程中失去4.7mol水,而不是6mol水,这与理论上推导的水分子失重存在差异。在Frost等人的实验中,发现热分解和加热速率、充气氛围有关,热分解实验以很低的加热速率进行时,氨分解发生在水分解之前。

随着温度的升高,产物发生热分解,因此,我们在实验过程中采取自然干燥来处理产品是较为合理的。同时,在合成鸟粪石时,如果想通过加热来加快反应的进程,加热温度也不应超过50℃甚至更低的温度。

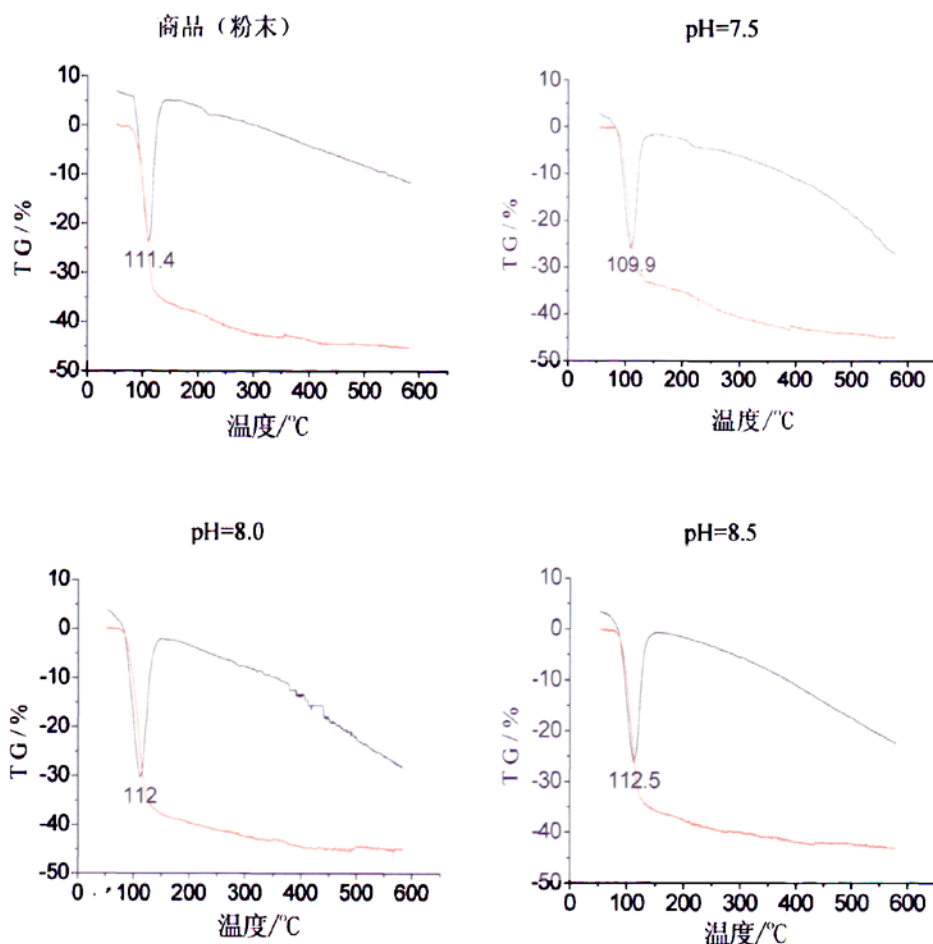


图 2.8 粉末 TG 和 DTA 曲线

2.3.5 沉淀物中鸟粪石各元素分析

XRD 属于物相定性分析，而 IR 主要是鉴定产物中的主要官能团是否存在，而 TG 主要用于分析产物的热分解温度，上述技术手段定量确定产物中鸟粪石的含量均存在极大难度，亟待建立一种可靠的定量分析方法。

在之前的文献中，通常利用粉末 X-射线衍射 (XRD) 来鉴定鸟粪石沉淀法所得沉淀物中的鸟粪石。通过比对谱图的峰位置和强度，从而定性判断沉淀物中是否有鸟粪石存在。从理论上讲，可以利用 XRD 的定量法计算出沉淀物中鸟粪石的含量 (纯度)，但是由于污水组成非常复杂，在鸟粪石形成的条件下，同样会有复杂且不确定的杂质出现，故实际上，利用 XRD 的定量法确定鸟粪石是非常复杂繁琐的工作，甚至难以实现。综上，到目前为止没有文献表明使用 XRD 或者其他方法能够精确确定沉淀物中鸟粪石的含量。

本研究引入化学剖析法的理念，利用酸溶液溶解沉淀物，进行元素分析^[82]，即分析溶液中 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、P 的含量。具体方法是：称量 40.00 mg 沉淀物，用少量盐酸溶液 (pH<1) 溶解，最后用超纯水稀释定容至 250mL。用 ICP-AES (美国热电公司 IRIS Advantage 型) 测定磷的浓度^[83]，用离子色谱仪 (美国戴安公司 DX-120 型) 测定 Mg^{2+} 和 NH_4^+-N 的浓度^[84]。

先对所购买的纯鸟粪石样品进行分析；结果表明，各元素的摩尔浓度分别为：N(0.6456 mmol/L)、P(0.6464 mmol/L) 和 Mg(0.6532 mmol/L)，与纯鸟粪石中各元素(N、P、Mg)的理论计算值(0.6520 mmol/L)极为吻合。藉此方法，超纯水反应体系所生成的沉淀物配制成的溶液中 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、P 浓度的结果如图 2.10 所示。

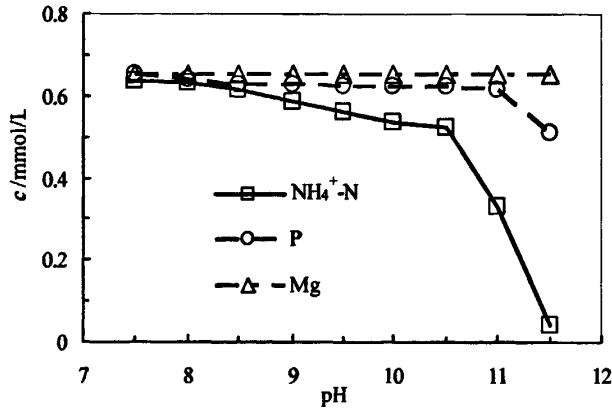


图 2.9 超纯水反应体系沉淀物元素分析

图 2.9 表明，超纯水体中， $pH \leq 10.5$ 时，随着溶液中 pH 升高，沉淀物中 NH_4^+-N 含量逐渐减少；在 $pH > 10.5$ 后， NH_4^+-N 含量急剧下降。而磷含量到 $pH = 11.0$ 以后才发生显著变化，镁含量在整个 pH 变化范围内都没有发生显著变化。

溶液中 NH_4^+-N 含量取决于它与 NH_3 在水溶液中的化学平衡状态，如(式 2.1)所示。碱性条件下， NH_4^+-N 含量减少，平衡向 NH_3 方向移动，导致溶液中的 NH_4^+-N 以 NH_3 形式逸出、挥发^[85]。可见，鸟粪石在高 pH 时难以形成。另外，在高 pH 时，由于 NH_4^+-N 含量下降，可能致使 $Mg_3(PO_4)_2$ 和 $Mg(OH)_2$ 等杂质沉淀产生，这与 Lee^[86] 等的实验结果一致。



2.4 鸟粪石纯度确定

如反应式(2.2)所示，鸟粪石中 N、P、Mg 的摩尔比是 1:1:1。也就是说 1mol 鸟粪石的生成含有 1molN、1molP 和 1molMg。但是上述实验的元素分析以及 XRD 分析表明，在高 pH 条件下，P 和 Mg 都趋向于沉淀形成一些非鸟粪石成分的杂质化合物，如 $Mg(OH)_2$ ($K_{sp}=5.1 \times 10^{-12}$) 和 $Mg_3(PO_4)_2$ ($K_{sp}=1.0 \times 10^{-24}$) 沉淀会生成^[103]。而 NH_4^+ 却很少形成难溶的化合物 ($MgNH_4PO_4$ 、 $CaNH_4PO_4$ 除外)。



基于这种原因，N 含量可成为计算沉淀物中鸟粪石纯度的唯一参考元素。换句话说，沉淀物中 1 mol 的 N 等同于存在 1 mol 的鸟粪石。因此，鸟粪石纯度可以通过式(2.3)计算：

$$\text{鸟粪石纯度} = \frac{n_{\text{氮}} \times M_{\text{鸟粪石}}}{m_{\text{沉淀物}}} \times 100\% \quad (2.3)$$

式中, $m_{\text{沉淀物}}$ = 沉淀物质量; $n_{\text{氮}}$ = 氮的摩尔数量; $M_{\text{鸟粪石}}$ = 鸟粪石的摩尔质量。

根据式(2.3), 计算出购买的鸟粪石纯度为 98.9%, 这与标签标注纯度(99.0%)几乎一致。可见, 用式(2.3)来确定沉淀物中鸟粪石纯度是可信的。利用式(2.3)对实验所得沉淀物进行鸟粪石含量计算, 结果见图 2.10。

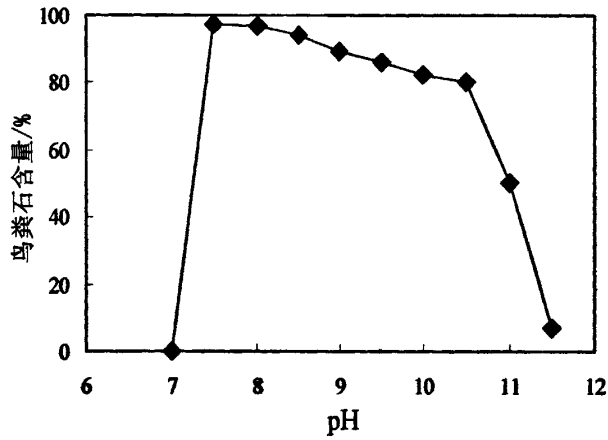


图 2.10 不同 pH 的鸟粪石纯度

如图 2.10 所示, 反应体系中随着 pH 从 7.5 升高到 10.5, 沉淀物中鸟粪石纯度逐渐降低, 其中, 鸟粪石纯度 > 90% 的最佳 pH 范围是 7.5~9.0, 而 pH > 10.5 后, 纯度则急剧下降。

2.5 磷回收率和鸟粪石含量的矛盾

在形成鸟粪石的同时, 体系中磷的去除率是值得关注的另一问题。实验结果发现, 随着 pH 提高, 磷去除率也逐渐上升, 从 74.12%、90.86% 到 96.27% (如图 2.11 所示)。因此也证明通过 MAP 沉淀法实现磷的高去除率是可行的。

但是问题仍然是存在的, 如图 2.11 所示, 随着 pH 上升, 鸟粪石纯度逐渐降低, 这说明沉淀中氮氮含量却逐渐降低, 这与 M. Altınbas 等人的研究基本一致^[51]。pH 太低又会导致系统中的磷去除率过低。但也不能一味加碱来提高系统 pH, 因 pH 过高会导致溶液中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 以 NH_3 形式逸出、挥发^[85], 从而成品中氮氮含量减少。我们希望能在此较低的 pH 下获得较高的回收率, 那就得在该条件下尽量加速反应的进程, 实现这一点对工程上是很有意义的, 这就意味着可以用在尽可能短的时间内, 消耗最少量的酸碱来调节系统的 pH, 而且还能保证目标产品的含量, 这样一来可以大大降低工程上应用的成本。

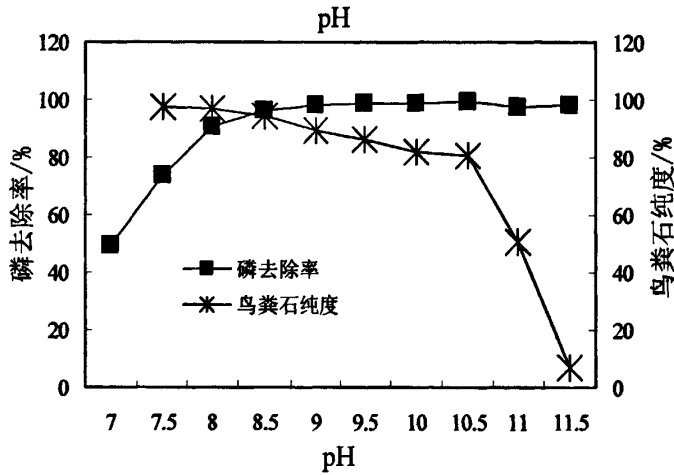


图 2.11 不同 pH 的磷去除率和鸟粪石纯度

2.6 小结

对产物的分析方法多种多样,包括定性和定量分析方法。针对不同的领域,有不同的重点分析策略,根据实验室分析研究,对鸟粪石的分析而言,可得出以下结论:

(1) 鸟粪石的合成过程中,由于其它杂质的竞争,沉淀物中的成分复杂,如果是污水体系,成分更加难以确定。故 XRD 易于定性判断沉淀物中是否存在鸟粪石,而难以计算鸟粪石的确切含量。

(2) 红外光谱法能辅助 XRD 确定沉淀物中 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的存在,这是鸟粪石的两个主要官能团。

(3) 根据热分析结论得出,鸟粪石的分解温度低于 50°C ,超过这个温度,鸟粪石就会分解。这为如何干燥 MAP 法所得沉淀提供了一个提示,即干燥温度不宜过高。另外热分析法有望成为粗略确定鸟粪石含量的方法。

(4) 通过酸性溶解法将沉淀物制成的溶液进行元素分析,通过测定出的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量可用来计算沉淀物中鸟粪石的纯度。

(5) 鸟粪石纯度受 pH 的影响,以超纯水作为溶剂时,使鸟粪石纯度 $>90\%$ 的最佳 pH 范围在 7.5-9.0。

(6) 中性 pH 条件固然能获得高纯度鸟粪石,但是,反应速率也势必随之减缓。因此,应进一步研究在中性条件下如何加快鸟粪石生成反应速率问题。

(7) 鸟粪石形成的同时,系统中的磷得到去除, pH 越高回收率也越高,但同时由于产物氮含量减少鸟粪石的纯度也相应降低,所以控制合适的 pH 是关键,过低或过高都不能保证鸟粪石的纯度。

第3章 鸟粪石形成的影响因素

3.1 前言

鸟粪石形成主要受构晶离子浓度(NH_4^+ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 、 Mg^{2+})、pH、反应时间和温度等因素的影响; Le Corre 等研究表明, Ca^{2+} 存在以及其他一些因素也会对鸟粪石的形成造成影响^[43-44]。也就是说,除了构晶离子外,其它离子的存在也会对鸟粪石的形成产生一定影响。本实验对 pH、 Ca^{2+} 、反应时间和反应温度对鸟粪石的影响进行了研究。

3.2 pH 的影响

大多数对鸟粪石进行研究的学者都认为 pH 对鸟粪石形成的影响是很关键的^{[33][67][68][87-88]}。Babić认为, pH和沉淀的主要成分有很大关系^[68]。pH<6.0,产物多为羟磷灰石, 6.05<pH<6.4为鸟粪石($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和磷镁石($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)的混合物, pH>6.4,产物主要为鸟粪石。系统初始pH=7.4时,当反应物混合后, pH降至6.02,虽然刚开始反应的第1分钟主要生成磷镁石,但很快鸟粪石就大量生成。原因主要在于鸟粪石的成核速率要大于磷镁石的成核速率^[87]。

但随着反应时间的延长,鸟粪石又转化为磷镁石。FT-IR分析显示大约80min左右,鸟粪石就从系统中消失不见了,所以,之后体系中只有磷镁石在继续生长。系统中鸟粪石消失的另一个证据是, pH开始逐渐升高,主要是因为鸟粪石溶解,磷镁石开始生长,质子平衡发生了转移。主要的影响来源于以下平衡方程式(式3.1-3.3):



随着反应的进行, pH开始略有上升,鸟粪石逐渐转变为磷镁石(式3.2),这与我们的实验现象相符,鸟粪石形成初期pH是下降的,通过加碱控制在所需的pH并使之稳定,稳定一段时间后, pH出现了上升的现象,但上升速度十分缓慢,且随着反应的进行, pH还有回落, Babić将后来系统中pH的下降归因于磷镁石的生长。

ALI等人也认为pH是鸟粪石沉淀的主要控制参数^[67]。由于溶液中的 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 以很多复杂的形式存在,如 Mg^{2+} 、 MgOH^+ 、 $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$ 、 MgHPO_4 、 H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 MgPO_4^- 、 NH_3 (液态)等^[88],所以pH的不同会使产物中的主成分不同。

pH对鸟粪石形成的重要作用,绝大多数的研究者都是达成共识的,但是对于鸟粪石的最佳pH,不同研究者有不同的结论(见表3.1)。尽管结论不尽相同,但pH的大致范围限定在8.0-10.0,大多数人认为,生活污水的pH接近中性,因此通过加碱或曝气吹脱水体中的 CO_2 ,升高pH就能生成鸟粪石。Battistoni等人研究发现通过曝气吹脱水中的 CO_2 ,在150分钟内能将污泥厌氧消化上清液的pH从7.9升至8.3-8.6^[56]。

表3.1 不同文献中鸟粪石形成的最佳pH

最佳pH	主要研究内容	参考文献
9.0	用续批式反应器处理厌氧上清液,最佳pH磷去除率达97%	[51] Jaffer.2002
8.5	续批式反应器处理养猪场牲畜废液	[89] Burns.2002
8.5-9.5	废水和污泥	[90]Schulze-Rettme.1991.
9.0	实验室规模反应器处理厌氧消化上清液	[91]Munch.2001.
8.5-9.0	续批式反应器处理厌氧消化上清液,最佳pH氨氮去除率达到最大值	[34]Çelen.2001.
9.0	牲畜废液	[92]Buchanan.1994.
9.0	反应器处理厌氧上清液的小试和中试实验研究	[93]Siegrist.1996.
9.0-9.5	从厌氧上清液回收营养元素,最佳pH氨氮回收率超过88%	[46] Miles.2001.
9.4-9.7	从人体尿液中回收磷	[61] Harada.2006.
8.6-10.6	废水中的磷回收,最佳pH能维持过饱和的亚稳定状态。	[94]Joko. 1984.
8.3-8.6	通过添加化学物质从厌氧消化液中除磷,根据磷去除率获得最佳pH	[56]Battistoni.1997.
8.5-10.0	从污水中回收磷	[95]Booker.1999.
8.5-10.0	鸟粪石形成的影响因素	[33]Stratful.2001.
9.5	污水中的磷回收	[96]Janus.1997.

针对众说纷纭的结论,我们的实验中也对鸟粪石最佳pH进行研究。判别的标准有2条:

(1) 鸟粪石纯度>90%, (2) 磷去除率>90%, 当这两个条件都满足时所达到的pH为最佳值。

3.2.1 实验方法和材料

3.2.1.1 材料

磷、镁、氮源分别由 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 提供,用配制的 NaOH 调节 pH。所用药剂均为分析纯。

3.2.1.2 鸟粪石合成

反应溶液 I 用 0.5 L 超纯水溶解 5.0 mmol $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 反应溶液 II 用 0.5 L 超纯水溶解 12.0 mmol $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 15.0 mmol NH_4Cl 。首先把溶液 II 移入 1 L 塑料烧杯中,然后再将溶液 I 缓慢倒入烧杯,并使之充分混合。混合液中初始 Mg: N: P 比为 2.4:3:1。用磁力搅拌器对混合溶液进行单向搅拌。从 pH=7.5 开始,用 NaOH 溶液(先使用过饱和 NaOH 溶液,之后再使用 1 mol/L NaOH 溶液)以 0.5 个 pH 为递增单位,分别调节混合溶液 pH,范围在 7.5-11.5。在室温条件下(约 25℃)反应 30 min 后,出现白色沉淀物。为尽可能减少对已生成的晶体的破坏,反应过程中应保持磁力搅拌器低速转动。反应结束后将溶液静置、陈化 1 h,以获得较大晶型的晶体。最后,过滤沉淀物,并用少量超纯水多次洗涤,以除去可能存在的可溶性杂质(如,铵化合物)。所得沉淀经自然干燥后,在室温(25℃)下于干燥器中储存。

3.2.2 实验分析

用分光光度计 (SHIMADZU UV mini 1240) 分析渗滤液总磷含量、滤饼氨氮含量。根据式 2.3 计算不同 pH 条件的鸟粪石纯度, 以及磷去除率(见图 3.1)。

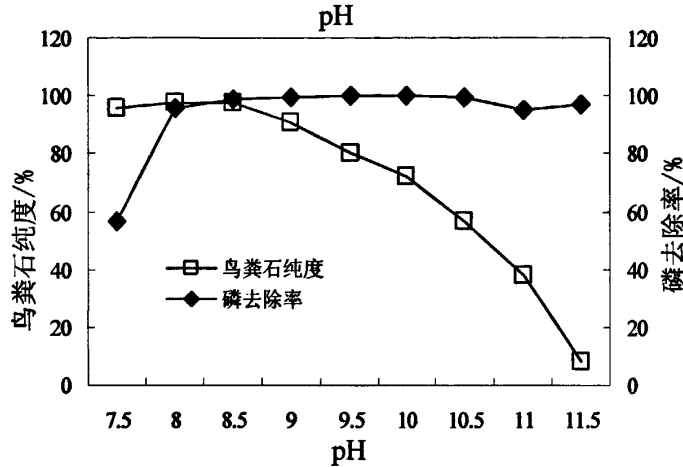
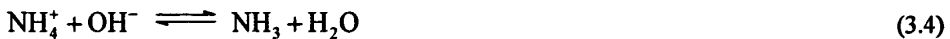


图 3.1 鸟粪石纯度、磷去除率随 pH 变化

根据设定的判别标准 (鸟粪石纯度 > 90%, 磷去除率 > 90%), 这两个条件都满足时所达到的 pH 为 8.0-9.0。如果单纯只考虑纯度, 则最佳 pH=7.5-9.0, 而如果只考虑磷去除率则最佳 pH ≥ 8.0。判别标准不同, 得出的结论有很大差异。而之前大多数学者主要以磷去除率或氮去除率为判别标准 (见表 3.4), 所以得出的 pH 一般较高。其主要原因是没有考虑溶液中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 变化。溶液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量取决于它与 NH_3 在水溶液中的化学平衡状态 (见式 3.4)。碱性条件下, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量减少, 平衡向 NH_3 方向移动, 导致溶液中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 以 NH_3 形式逸出、挥发^[85]。



Çelen 和 Türker 考虑到了高 pH 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 以 NH_3 形式挥发, 在 pH=7.9 时氨氮还没有挥发, 而 pH=9.0, 就有 17.9% 的氨挥发到了空气中^[34]。因此, 单只考虑磷去除率来确定鸟粪石的最佳 pH 是不合理的。

另外, 在实验中发现, 沉淀产生的同时会引起 pH 的快速下降, 这与 Boistelle^[97] 和 Schuiling^[98] 等人实验结果一致。Le Corre 等人在研究 Ca 对鸟粪石晶体大小、形状和纯度的影响过程中, 将沉淀形成时 pH 的下降做为鸟粪石晶核形成的标志^[35]。

究其原因主要是发生了如下反应 (见式 3.5):



考虑到磷酸根的多变性, 可能向磷酸氢盐和磷酸二氢盐转化 (见式 3.2-3.3), 鸟粪石

有可能转变为其它磷酸化合物(如镁磷石),因此,为了保证产品中鸟粪石的纯度,必需维持系统中的pH在某一确定值。

3.2.3 小结

(1)确定鸟粪石沉淀的最佳pH主要以鸟粪石纯度和磷去除率为判别标准。

(2)不选择氨氮去除率为标准,主要原因在于:通常,污水中的氨氮含量远远高于磷含量(N:P=3:1-4:1),如果通过鸟粪石沉淀实现脱氮除磷,根据鸟粪石的化学式来计算,生成1mol的鸟粪石,固定了1mol磷和1mol氮,即便将磷全部去除,也无法使氮全部回收,磷含量成了限制性元素,因此,不考虑氨氮去除率,而以磷去除率为判别标准是合理的。

(3)鸟粪石形成的同时,系统的pH开始下降,为了保证沉淀物的鸟粪石含量,要向系统中加碱,维持系统在某一pH。

3.3 Ca^{2+} 的干扰

除了pH,系统中其它离子也会对鸟粪石产生影响。Parsons等人的研究发现,发现Ca会影响鸟粪石的晶核形成及生长过程,当溶液中Ca含量增加,这种影响更加显著,当Mg:Ca从1:1.4至1:3.7,鸟粪石沉淀晶体变小^[44]。而另一些研究人员认为反应体系中Ca的存在,会使鸟粪石晶核产生的响应时间延长,对沉淀的生长速率产生负面影响^[99-101]。而LeCorre等人通过粒径分析、SEM和XRD,研究了Ca对鸟粪石晶体大小、形状和纯度的影响^[35],研究发现,Ca含量的增加,会使晶体粒径减小,影响甚至限制鸟粪石的形成,同时,使生成的沉淀为无定形物质,而不是结晶状的鸟粪石。另一方面,Ca会和磷酸盐结合形成沉淀,和Mg形成竞争,导致沉淀中鸟粪石含量减少。

3.3.1 实验方法和材料

3.3.1.1 材料

合成鸟粪石所用的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4Cl 和 NaOH 等药品均为分析纯化学试剂。纯鸟粪石(纯度为99.0%,美国Alfa-Aesar公司生产)作为分析参考样品。

3.3.1.2 鸟粪石合成

第1系列实验中,反应溶液I用0.5L超纯水溶解5.0mmol $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;反应溶液II用0.5L超纯水溶解6.0mmol $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和15.0mmol NH_4Cl 。首先把溶液II移入1.5L塑料烧杯中,然后再将溶液I缓慢倒入烧杯,并使之充分混合。混合液中初始Mg:N:P比为1.2:3:1。用磁力搅拌器对混合溶液进行单向搅拌。从pH=7.0开始,用 NaOH 溶液(先使用过饱和 NaOH 溶液,之后再使用1mol/L NaOH 溶液)以0.5个pH为递增单位,分别调节混合溶液pH,范围在7.0-11.5。在室温条件下(约25℃)反应30min后,出现白色沉淀物。为尽可能减少对已生成的晶体的破坏,反应过程中应保持磁力搅拌器低速转动。反应结束后将溶液静置、陈化1h,以获得较大晶型的晶体。最后,过滤沉淀物,并用少量超纯水多次洗涤,以除去可能存在的可溶性杂质(如,铵化合物)。所得沉淀经自然干燥后,在室温(25℃)下于干燥器中储存。

第2系列实验除了以自来水代替超纯水作为溶剂外,其他操作过程均与第1系列相同。

所用自来水中： $c(\text{Ca}^{2+})=2.17 \text{ mmol/L}$ ， $c(\text{Mg}^{2+})=1.34 \text{ mmol/L}$ 。

3.2.2 实验分析

经干燥后的沉淀物用粉末 X 射线衍射仪(Rigaku D/max IIIA)进行表征，并使用安装在 Zeiss 显微镜上的高分辨率彩色数字照相机(AxioCam MRc5)进行显微镜图像分析。

利用酸溶液溶解沉淀物，进行元素分析，从而计算沉淀物中鸟粪石含量。具体方法是：称量 40.00mg 沉淀物，用少量盐酸溶液($\text{pH}<1$)溶解，最后用超纯水稀释定容至 250 mL。用 ICP-AES(美国热电公司 IRIS Advantage 型)测定磷的浓度^[83]，用离子色谱仪(美国戴安公司 DX-120 型)测定 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 NH_4^+-N 的浓度^[84]。

图 3.2 列出了几组典型 XRD 和显微镜照片，图像显示，超纯水反应体系中， pH 从 7.5-9.0，所得沉淀物的 XRD 谱图并没有明显的差异(如位置和强度)；而在自来水反应体系中，沉淀物 XRD 谱图不存在明显差异的 pH 范围降低至 7.0~8.5。从这些 XRD 谱图中可定性判断，在上述 pH 范围内，沉淀物含有较多的鸟粪石。图 3.2 中显微照片亦表明，在低 pH 时可以获得较大晶型晶体，且晶体呈现出规则的棒状，并少有黏附物。

在超纯水反应体系中，当 pH 超过 9.0 时，XRD 谱图中出现了较多噪音峰，且鸟粪石特征峰的强度明显减弱，甚至特征峰的位置也发生了改变。这表明，沉淀物中出现了一些杂质，如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{sp}}=5.1\times 10^{-12}$) 和 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ($K_{\text{sp}}=1.0\times 10^{-24}$)^[102]等。高 pH 时，沉淀物的显微照片中呈现形状不规则的物质，并且逐渐变得不透明，甚至带有颜色。在自来水反应体系中，由于 Ca^{2+} 的存在，高 pH 条件下除了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 生成外，可能会产生更多杂质，如 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($K_{\text{sp}}=2.1\times 10^{-33}$)，甚至还会出现 CaHPO_4 ($K_{\text{sp}}=1.8\times 10^{-7}$)^[102]、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 等^[56]。

图 3.2 显微照片显示，在超纯水反应体系中，棒状晶体只有在 pH 为 7.5~9.0 的范围内才会出现，而在自来水反应体系中出现棒状晶体的 pH 范围是 7.0~8.5。在这 2 个系列实验中，高 pH 时沉淀物呈现出非透明的白色、甚至是有颜色的粉末(已不再是结晶状!)。可见，高 pH 时沉淀物中鸟粪石含量极少。

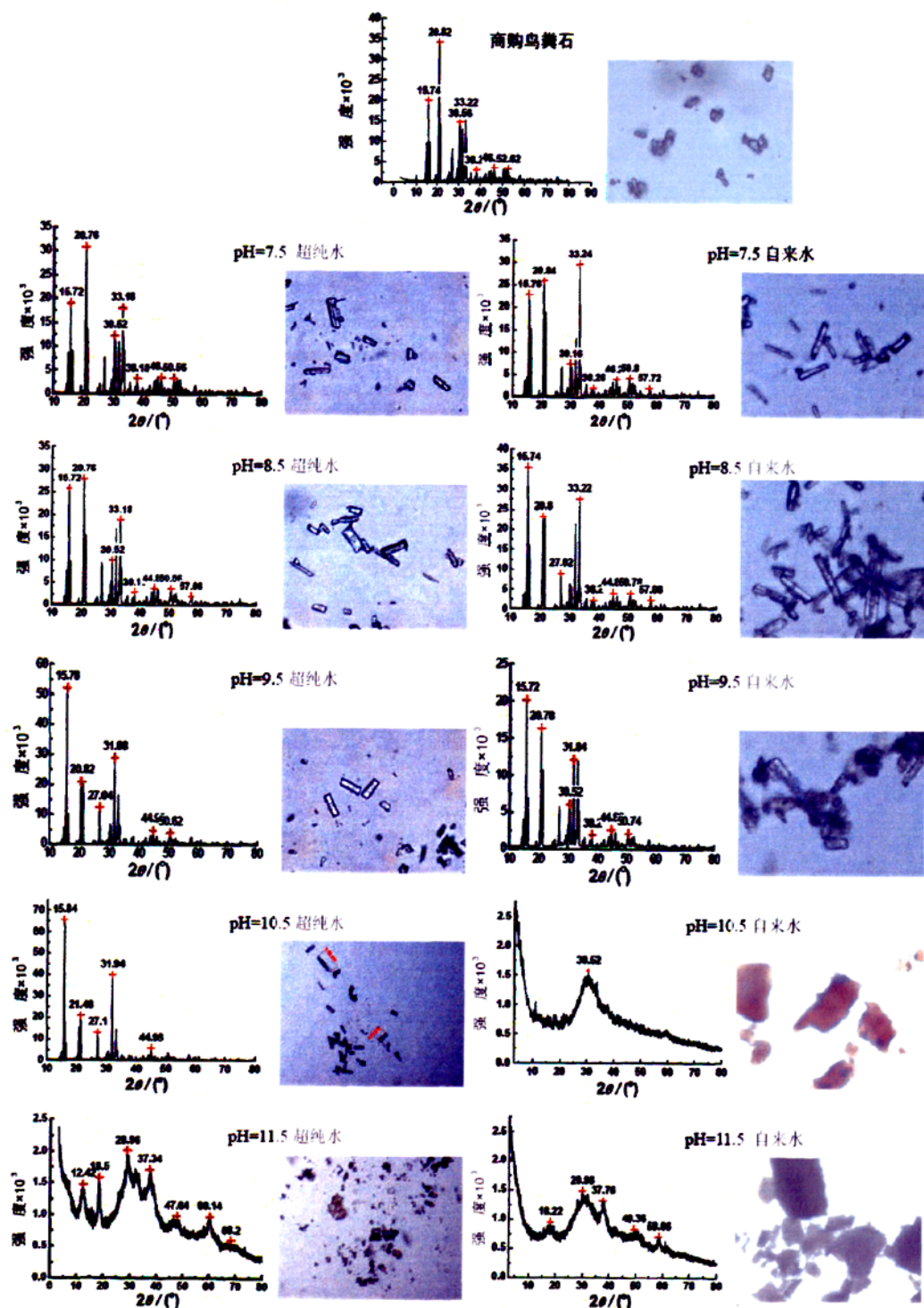


图 3.2 超纯水和自来水反应体系中不同 pH 下形成的沉淀物 XRD 谱图和显微照片

用酸性溶解法对沉淀物进行元素分析。分别确定 2 种反应体系所生成的沉淀物中各种相

关元素的含量, 元素分析结果如图 3.3 和图 3.4 所示。

图 3.3 表明, 超纯水体系中, $\text{pH} \leq 10.5$ 时, 随着溶液中 pH 升高, 沉淀物中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量逐渐减少; 在 $\text{pH} > 10.5$ 后, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量急剧下降。而磷含量到 $\text{pH} = 11.0$ 以后才发生显著变化, 镁含量在整个 pH 变化范围内都没有发生显著变化。

溶液中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量取决于它与 NH_3 在水溶液中的化学平衡状态(见式 3.1)。碱性条件下, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量减少, 平衡向 NH_3 方向移动, 导致溶液中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 以 NH_3 形式逸出、挥发。可见, 鸟粪石在高 pH 时难以形成。另外, 在高 pH 时, 由于 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量下降, 可能致使 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等杂质沉淀产生, 这与 Andrade^[85]和 Lee^[86]等的实验结果一致。

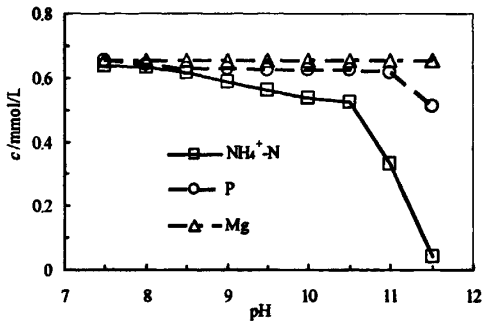


图 3.3 超纯水反应体系沉淀物元素分析

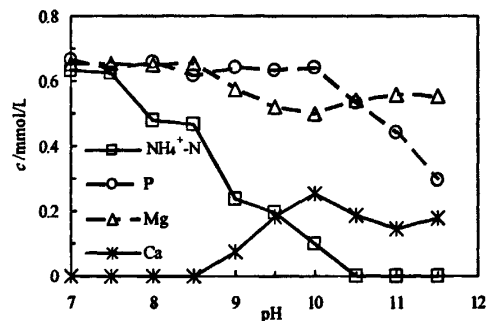


图 3.4 自来水反应体系沉淀物元素分析

自来水反应体系中沉淀物元素分析结果如图 3.4 所示。随着 pH 升高, 沉淀物中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量迅速下降。 $\text{pH} \geq 10.5$ 时, 沉淀物中已经没有 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 存在, 这说明沉淀物中不可能存在鸟粪石! $\text{pH} \leq 8.5$ 时, 沉淀物中并没有检测到 Ca^{2+} 。然而, $\text{pH} > 8.5$ 时, Ca^{2+} 突然出现, 这表明, 沉淀物中出现了 Ca^{2+} 化合物[如 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 等], 从而限制了鸟粪石形成, 这与相关文献报道结果一致^[35-56]。此外, 在 $\text{pH} > 8.5$ 的条件下, 其他一些杂质[如 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$]也会共存于沉淀物中。 $\text{pH} \geq 10.0$ 时, 沉淀物中的 Ca^{2+} 含量甚至会影响到 PO_4^{3-} 含量, 这同样限制了鸟粪石的形成。

利用式 2.3 对 2 个系列实验所得沉淀物进行鸟粪石含量计算, 结果见图 3.5。

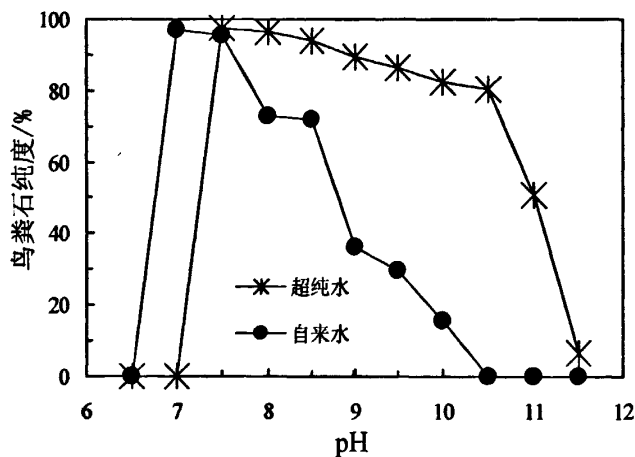


图 3.5 pH 对沉淀物中鸟粪石纯度的影响

如图 3.5 所示,超纯水反应体系中随着 pH 从 7.5 升高到 10.5,沉淀物中鸟粪石纯度逐渐降低,其中,鸟粪石纯度>90%的最佳 pH 范围是 7.5-9.0,而 pH>10.5 后,纯度则急剧下降。

图 3.5 还表明,自来水反应体系沉淀物中鸟粪石纯度不仅受到 pH 的影响,同时还受到 Ca^{2+} 的影响。在 pH 为 7.0 和 7.5 时,鸟粪石纯度分别为 96.8%和 95.7%。pH>7.5 时,鸟粪石纯度迅速降低,到 pH=10.0,已降至 15.5%。而 pH>10.0 后,沉淀物中已不存在鸟粪石。

理论上,反应溶液中 Ca^{2+} 的存在有可能形成 $\text{CaNH}_4\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 沉淀^[103]。如果这种情况确实发生,以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量计算鸟粪石纯度就会出现误差。元素分析(图 3)表明,用自来水做溶剂的反应系列中,pH>8.5 时沉淀物中才有 Ca^{2+} 出现,此时可能会有少量 $\text{CaNH}_4\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 出现,可能会导致某种程度的计算误差。但是 pH≤8.5 时并没有 Ca^{2+} 沉淀物出现,这就意味着在该条件下用式 2.3 计算鸟粪石纯度的结果是准确的。

3.3.3 小结

(1) 鸟粪石纯度同时受 pH 和溶液中 Ca^{2+} 的影响,以超纯水作为溶剂时,使鸟粪石纯度>90%的最佳 pH 范围在 7.5-9.0,而以自来水为溶剂时,获得相同鸟粪石纯度最佳 pH 范围则是 7.0-7.5。高 pH 时,自来水中 Ca^{2+} 的存在会导致沉淀物中生成更多含 Ca^{2+} 的化合物,从而影响沉淀物中鸟粪石的纯度。

(2) 由于真实污水中含有一定数量的 Ca^{2+} ,所以,在 pH>8.0 条件下几乎不可能获得高纯度的鸟粪石。

(3) 中性 pH 条件固然能获得高纯度鸟粪石,但是,反应速率也势必随之减缓。因此,应进一步研究在中性条件下如何加快鸟粪石生成反应速率问题。

3.4 时间的影响

时间对鸟粪石的影响,主要在于,反应时间的增加,有利于鸟粪石晶体生长成较大晶型^[66,68]。

根据实验对 pH 的研究,pH 较低时,鸟粪石纯度较高,因此固定 pH 为 7.5, 8.0 和 8.5,研究不同反应时间对鸟粪石的影响。

3.4.1 实验方法和材料

3.4.1.1 材料

合成鸟粪石所用的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4Cl 、无水 CaCl_2 和 NaOH 等药品均为分析纯化学试剂。

3.4.1.2 鸟粪石合成

模拟自来水($c(\text{Ca}^{2+})=2.17\text{mM}$ 、 $c(\text{Mg}^{2+})=1.34\text{mM}$):称量 0.482g 无水 CaCl_2 和 0.661g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,倒入 2L 塑料烧杯中,并加入 2L 蒸馏水,搅拌直至固体完全溶解。

反应溶液 I 用 0.5 L 模拟自来水溶解 5.0 mmol $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;反应溶液 II 用 0.5 L 模拟自来水溶解 6.0 mmol $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 15.0 mmol NH_4Cl 。首先把溶液 II 移入 1.5 L 塑料烧杯中,然后再将溶液 I 缓慢倒入烧杯,并使之充分混合。混合液中初始 Mg: N: P 比为 1.2:3:1。

用磁力搅拌器对混合溶液进行单向搅拌。分别控制 pH=7.5、8.0 和 8.5，用 NaOH 溶液(先使用过饱和 NaOH 溶液，之后再使用 1 mol/L NaOH 溶液)调节混合溶液 pH，使系统 pH 维持在规定值。在室温条件下(约 25℃)采用的反应时间分别为 15、30、45、60、90、120、150 和 180min。为尽可能减少对已生成的晶体的破坏，反应过程中应保持磁力搅拌器低速转动。最后，过滤沉淀物，并用少量超纯水多次洗涤，以除去可能存在的可溶性杂质(如，铵化合物)。所得沉淀经自然干燥后，在室温(25℃)下于干燥器中储存。

产量称重：将孔径为 0.45 μm 的定量滤纸在干燥皿中干燥 4h，过滤后室温干燥 24h，置于干燥皿中干燥 4h，取出称其重量。

3.4.2 实验分析

分别对滤饼和滤液进行分析，用分光光度计 (SHIMADZU UV mini 1240) 测定氨氮和总磷含量。

不同条件下，最终沉淀物产量(见图 3.6-3.8，图例见图 3.8)随着反应时间的增加，当增至某一值，时间的延长并不能使产量继续增加，如 pH=7.5 时，反应时间 2h，产量达到最大值 0.774g，再增加反应时间，产量在该值附近变动，不再增加。pH=8.0 时，45min 之内，产量达到 1.049g，3h 内产量在该值上下波动。pH=8.5 时，45min 之内，产量达到 1.049g，反应时间 2h，产量达到最大值 1.198g，但 15min 之内，产量即达到 1.165g，和最大值相差 0.033g，如果考虑到仪器和人为操作的误差，这个差异是很微小的，因此，该 pH 条件下，反应 15min 就能使产量达到较高值。如果按照 N:P:Mg=1:1:1 反应，完全生成 5mmol 的鸟粪石，理论产量为 1.227g，如图 3.6-3.8 所示，随着 pH 上升，产量越来越接近理论值。

整体来说，产量随着 pH 和时间增大而增大，pH 越高，时间对产量的影响越小。虽然使产量达到最大值的时间不同，但随着 pH 升高，反应时间可以相应减少。

为了比较不同 pH 条件下，产物在数量上的变化，考察了产率(产量/时间)与反应时间的关系(见图 3.9)，从图中可以看出，pH 越高，反应速率越快，尤其是反应时间较短时，反应时间超过 1h，各 pH 的产率虽有高低之分，但差别不大。

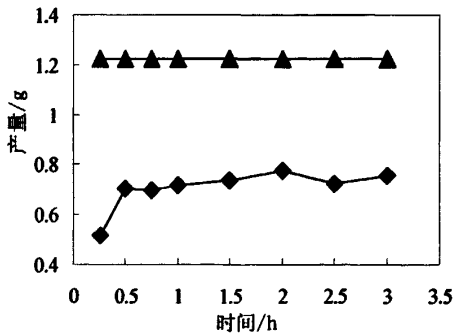


图 3.6 pH=7.5 时不同反应时间沉淀产量

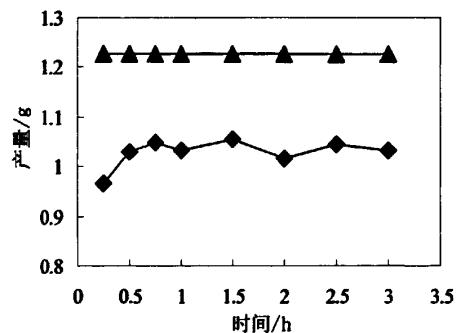


图 3.7 pH=8.0 时不同反应时间沉淀产量

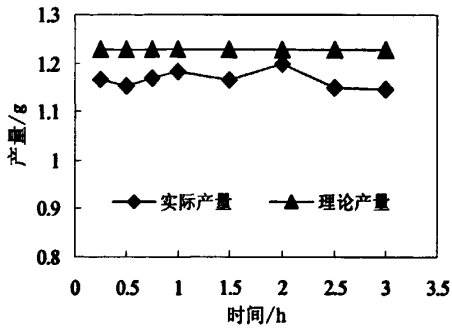


图 3.8 pH=8.5 时不同反应时间沉淀产量

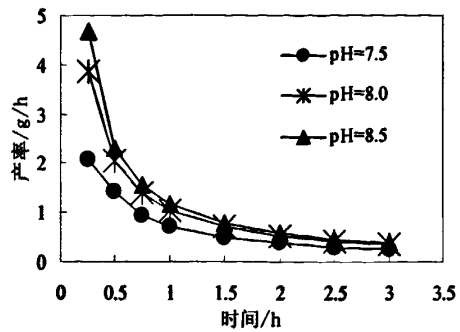


图 3.9 不同 pH 的产率变化

不同条件下，磷去除率和鸟粪石纯度（见图3.10-3.12）变化很有规律，随着pH上升，磷去除率增大，而鸟粪石纯度降低，这与前面的实验结论基本一致。pH=8.5时，时间对鸟粪石纯度和磷去除率影响相对较小。固定pH，随着反应时间延长，磷去除率增大，而鸟粪石纯度有缓慢降低的趋势，这与Babić-Ivančić等人的研究分析基本一致^[68]，Babić-Ivančić等人认为反应初期主要形成是鸟粪石（ $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ）和镁磷石（ $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ）的混合物，鸟粪石含量占主导，因为鸟粪石的成核速率大于镁磷石的成核速率^[87]，但随着反应的进行，鸟粪石逐渐转化为镁磷石。

pH=7.5，磷去除率和鸟粪石纯度两条曲线交于2点（见图3.10），第1个交点是鸟粪石合成的较优点，磷去除率和鸟粪石纯度都较高。如果综合考虑产量，该点的反应时间在2h附近，产量较高，所以选择该点做为合成的较优点是合理的。

pH=8.0，磷去除率和鸟粪石纯度两条曲线交于3点（见图3.11），同样选择第1个点做为较优点，在该点，磷去除率和鸟粪石纯度较高，而且反应时间最短0.75h（45min），结合pH=8.0时的鸟粪石产量，45min时产量较高，因此，第1点为该pH条件下的最优点。

pH=8.5，磷去除率和鸟粪石纯度两条曲线交于3点（见图3.12），选择第一个点做为较优点，pH=8.5，磷去除率和鸟粪石纯度随时间变化并不是很大，那么反应时间当然是越短越好，因此选择第1点为最优点，而且此时的产量也是相对较高。

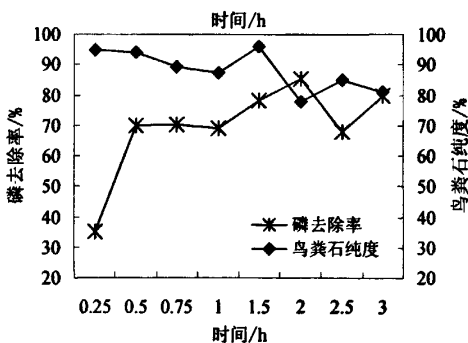


图 3.10 pH=7.5 时不同反应时间磷去除率和鸟粪石纯度

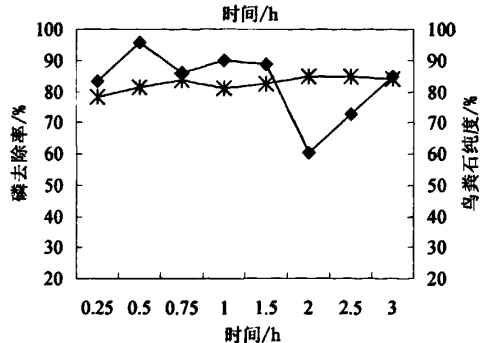


图 3.11 pH=8.0 时不同反应时间磷去除率和鸟粪石纯度

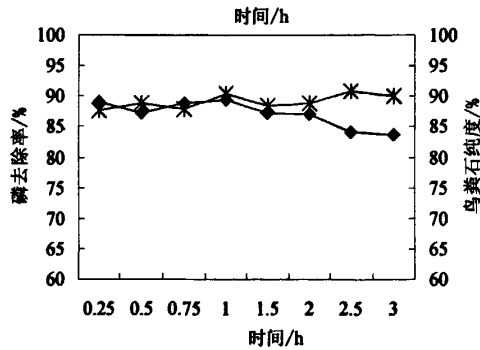


图 3.12 pH=8.5 时不同反应时间磷去除率和鸟粪石纯度

综上所述,在保证鸟粪石纯度和磷去除率的前提下,适当延长反应时间能增加鸟粪石产量。尤其是低 pH ($\text{pH}=7.5$), 时间是鸟粪石形成的限制因素之一, 无论是产量、纯度还是磷去除率, 都随着时间发生明显变化, 同时, 低 pH 的反应速率低于高 pH 的速率, 尤其是反应时间较短的时候, 因此, 在此条件下, 延长反应时间对鸟粪石形成具有重要意义。而 $\text{pH}>8.0$, 时间对鸟粪石的影响就明显减小了。

3.4.2 小结

(1) 时间会影响鸟粪石的产量, 随着反应时间延长, 产量有所提高, 但时间过长, 又会使鸟粪石纯度降低。

(2) 一定条件下, 反应时间到达一定值后, 时间对鸟粪石纯度、磷去除率和产量的影响减小, 不是鸟粪石形成的限制因素。

(3) 综合考虑磷去除率、鸟粪石纯度和产量, $\text{pH}=7.5$ 时, 最佳反应时间为 2h, $\text{pH}=8.0$ 时, 最佳反应时间为 45min, $\text{pH}=8.5$ 时, 最佳反应时间为 15min。

(4) 产率随 pH 升高而降低。

(5) 低 pH 条件下, 时间是鸟粪石形成的限制因素之一。

3.5 温度的影响

温度对化学反应速率的影响特别显著, 一般说来, 绝大多数化学反应的速率都随温度的升高而加快。因此, 加热是提高化学反应速率最常用的方法之一。从大量实验的结果来看, 如果反应物浓度恒定, 温度每升高 10K, 化学反应速率扩大约 2-3 倍^[104]。

而相关文献中研究人员就温度对鸟粪石形成的影响是矛盾的。Andrade 等人^[105]认为温度使鸟粪石的组成发生变化, 从而改变氮氮的回收率。Babić 认为^[68]温度升高会使鸟粪石更快向磷镁石转化。温度在 25°C 和 37°C 时, 产生的都是鸟粪石和磷镁石的混合物, 但最终都转化为磷镁石。在 25°C 和 37°C 时, 反应物混合后, pH 从 7.4 下降到 5.2。在 37°C 时, 转变速度似乎快一些, 70min 内鸟粪石完全转化为磷镁石, $\text{pH}=5.45$ 。然后由于磷镁石的生长逐渐减低至 4.9 (5h)。25°C 时, 转变过程减慢, 5h 后, pH 逐渐从 5.2 上升至 5.4。在这一过程中, 鸟粪石溶解量逐渐加大, 后期达到最大值。这些发现说明, 以水溶液为介质, 最终鸟粪石将溶解转化为磷镁石。对这一机制进一步研究, Babić 从 SEM 显微图片中得到证实。

在 37℃时, 鸟粪石和磷镁石都可以看到, 还可以看到新的磷镁石开始在溶解的鸟粪石晶体上生长。而 25℃时, 鸟粪石晶体转化, 明显看到鸟粪石晶体的倒角磨损, 晶型变小, 是晶体溶解的标志, 只是, 这一过程慢一些。pH<6.0, 磷镁石以很稳定的形式存在, 所以, 鸟粪石转变成磷镁石。然而 Çelen 和 Türker 通过实验^[34], 固定 Mg:N:P=1.2:1:1.2, 改变温度从 25 到 40℃, 研究温度对鸟粪石的影响。结果发现, 温度的影响是很微弱的, 几乎可以忽略不计, 在该温度范围内, 氨氮回收率可以保持在 95%以上。Agae 等人^[106](1997)曾利用磷的放射性同位素 ³²P 作为示踪原子, 测定鸟粪石的溶度积常数。实验采用切伦科夫法 (Cherenkov)测定 ³²P 衰变过程中释放出的 β 粒子来间接测定溶液中磷的浓度。根据数据, 温度越高, 鸟粪石的溶度积越大, 溶解度也越大, 不利于鸟粪石沉淀的生成。

针对这些不一致的观点, 我们从理论上分析了温度对鸟粪石形成的影响。可以认为, 温度升高时分子运动速率增大, 分子间碰撞频率增加。但是根据计算, 温度升高 10K, 分子的碰撞频率仅增加 2%左右反应速率。反应速率增加 2-3 倍的原因不仅是分子间碰撞频率增加, 活化分子组的百分数增大, 有效碰撞的百分数增加, 更重要的是由于温度升高, 使反应速率大大加快。无论对于吸热反应还是放热反应, 温度升高时反应速率都是加快的。这是由于化学反应的反应热是由反应前反应物的能量与反应后生成物的能量之差来决定的, 若反应物的能量高于产物的能量, 反应放热; 反之则反应吸热。不论反应吸热还是放热, 在反应过程中反应物必须爬过一个能垒, 反应才能进行。因此升高温度, 有利于反应物能量提高, 可加快反应的进行。

1889 年阿仑尼乌斯(Arrhenius)总结了大量实验事实, 指出反应速率常数和温度间的定量关系为:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.6)$$

式中: k——反应速率常数;

E_a ——反应活化能, 是指在一定条件下, 为使反应进行, 反应物分子超出一般分子平均能量的那部分能量;

R——气体常数, 8.314J·mol⁻¹·K⁻¹;

T——热力学温度;

A——常数, 称为“指前因子”或“频率因子”;

e——自然对数底。

用阿仑尼乌斯公式讨论速率与温度的关系时, 可以认为, 对任一化学反应, 当温度 T 增加时, k 值变大, 反应速率加快。由于 k 在对数项中, 因此, 温度变化对化学反应速率影响很大。在相同温度时, 对常数项 A 值相近的化学反应来说, 活化能 E_a 值越大, 其反应速率常数 k 值越小, 反应速率越小; E_a 值小者, 反应速率越大。如某反应活化能降低 10kJ/mol, 则其速率可增加 50 倍。

而本实验研究的化学沉淀法生成鸟粪石的反应活化能较低, 这主要是由参加反应无机物的本身性质决定的。正因为活化能较低, 反应需要的活化分子组少, 所以温度因素对鸟粪石的生成反应并无较大的影响, 从而简化了实际操作中的条件控制, 使反应在常温条件下也能够顺利进行。

同时, 通过对合成鸟粪石的热分析发现, 温度超过 50℃, 产品就开始发生了分解 (见图 2.9), 而潮湿的环境, 升温速率又很低时, 会使鸟粪石的分解温度更低, Frost 等人^[73]通过慢速低温加热, 就发现鸟粪石的分解温度低于 40℃。

我们的实验就是在溶液中形成鸟粪石的, 也就是说, 如果合成鸟粪石的过程中采用超过

40℃的温度，即便有鸟粪石生成，也会慢慢发生分解，最终得到的产品并不是我们想要的鸟粪石。因此，室温是最好的选择。

第4章 鸟粪石形成催速研究

4.1 理论研究

通常增加反应速率的方法很多：增加构晶离子初始浓度、升高温度、增加离子活度或是加入催化剂。通常以鸟粪石形式回收磷的工程应用中，构晶离子的初始浓度基本上是固定的（污水厌氧上清液： $\text{NH}_4\text{-N}$ 为 50-80mg/L，TP 为 30-50mg/L；污泥厌氧消化液： $\text{NH}_4\text{-N}$ 为 100-150mg/L，TP 为 60-100mg/L），考虑到成本和具体工艺，不适宜人为提高其初始浓度；采用室温时，对鸟粪石的影响不是很大，加之增加温度要耗费能量，不值得提倡；如果要找到一种合适的催化剂是很好的选择，但由于时间有限，在本实验研究过程中没有在这方面做大量的工作，或许，今后这是加速鸟粪石形成的好方法。

很多研究者对 pH 和过饱和度对鸟粪石沉淀速率的影响进行了研究^[33,87,99-100,106]。但是外来离子对鸟粪石形成的影响却研究的很少。在 Ca 的干扰一节，我们提到了外来离子的影响，但是这种影响对鸟粪石形成是负面的，而根据同离子效应，增加体系中强电解质的含量，可以增大沉淀反应体系中的沉淀速率，有时外来离子的加入对主反应的影响也可能是正面的。

在讨论沉淀反应的反应速率时，通常都会考虑体系中沉淀物的溶度积，对鸟粪石沉淀也不例外，很多研究者都对鸟粪石的鸟粪石的溶度积，得出的结论也不尽相同（见表 4.1）

表4.1 不同学者得出的鸟粪石溶度积

* 都引自文献[105](Andrade and Schuling, 1999)

pKs	T(°C)	来源	参考文献
12.60	38	尿液	*Elliot et al., 1959
12.33	38	水体	*Johnson, 1959
13.15	25	水溶液	*Taylor et al., 1963
13.12	25	水体	*Burns and Finlayson, 1982
12.97	35	水体	*Burns and Finlayson, 1982
12.94	38	水体	*Burns and Finlayson, 1982
12.84	45	水体	*Burns and Finlayson, 1982
12.6	20	模拟	[107]Loewenthal et al., 1994
11.84	25	模拟	*Booram et al., 1975
12.76	25	水体	[108]Web and Ho., 1992
12.36		模拟	[92]Buchanan et al., 1994.
9.41	20	水体	*Borgerding, 1972
9.94	25	水溶液	[87]Abbona et al., 1982
13.26	25	消化上清液	[23]Ohlinger, 1998

K_s 的不同主要由以下原因：

- (1)计算溶度积时，通常都会根据溶液平衡的有一些近似计算，这种近似因条件不同而不同；
- (2)通常会忽略离子浓度的影响；
- (3)并不是所有人都选择物料平衡和质子平衡；
- (4)实验过程中选择的反应物不同；
- (5)通常并不考虑温度的影响。

在本实验计算过程中, 选择了Ohlinger^[23]的 K_s 计算值13.26。

溶液的热力学特性影响着体系饱和状态、自由离子的总数、配合物的存在形式和沉淀状态。鸟粪石在 pH 和反应物初始浓度共同作用下, 在溶液过饱和时产生沉淀。ALI 等^[67]对溶液中鸟粪石合成的热力学进行了研究。在计算离子活度时, 我们的实验也采用了这一算法, 具体方法如下:

溶液中的 Mg 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 以很多复杂的形式存在, 如 Mg^{2+} 、 $MgOH^+$ 、 $MgH_2PO_4^+$ 、 $MgHPO_4$ 、 H_3PO_4 、 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 $MgPO_4^-$ 、 NH_3 (液态)^[88]。

各组分的总浓度计算如下:

$$C_{T,PO_4} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [PO_4^{3-}] + [MgH_2PO_4^+] + [MgHPO_4] + [MgPO_4^-] \quad (4.1)$$

$$C_{T,Mg} = [Mg^{2+}] + [MgOH^+] + [MgH_2PO_4^+] + [MgHPO_4] + [MgPO_4^-] \quad (4.2)$$

$$C_{T,NH_4} = NH_3(aq) + [NH_4^+] \quad (4.3)$$

通过下式计算反应式的离子强度:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (4.4)$$

$$-\log \gamma_i = AZ_i^2 \left[\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} \right] - 0.3I \quad (4.5)$$

C_i —各组分浓度;

Z_i —各组分化合价;

I —流体容积离子强度;

γ_i —活度系数;

A —Debye-Hückel常数, 在5, 15, 25和35时分别为0.493, 0.499, 0.509, 0.519。

Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 的电离分数为 $\alpha_{Mg^{2+}}$ 、 $\alpha_{PO_4^{3-}}$ 、 $\alpha_{NH_4^+}$ 由下式计算:

$$\alpha_{Mg^{2+}} = \frac{[Mg^{2+}]}{C_{T,Mg}} \quad (4.6)$$

$$\alpha_{PO_4^{3-}} = \frac{[PO_4^{3-}]}{C_{T,PO_4}} \quad (4.7)$$

$$\alpha_{NH_4^+} = \frac{[NH_4^+]}{C_{T,NH_4}} \quad (4.8)$$

每种反应物活化浓度等于自由离子浓度, 化学反应速率取决于热力学驱动力 (β)。当

自由离子浓度 $[Mg^{2+}]$ 、 $[NH_4^+]$ 和 $[PO_4^{3-}]$ 达到热力学平衡,热力学驱动力(β)可根据已知的反应物个数(ν)、离子活度积(IP)和活度溶度积(K_a)来计算。热力学驱动力(β)、离子活度积(IP)和活度溶度积(K_a)通过下式计算:

$$\beta = \nu \text{Ln} \left(\frac{IP}{K_a} \right)^{1/\nu} \quad (4.9)$$

$$IP = \gamma_{Mg} [Mg^{2+}] \gamma_{PO_4} [PO_4^{3-}] \gamma_{NH_4} [NH_4^+] \quad (4.10)$$

$$K_a = (\gamma_{Mg} \gamma_{PO_4} \gamma_{NH_4})^{1/\nu} K_{so} \quad (4.11)$$

ALI等人^[67]认为由于氨的挥发性,在实验过程中并未计算氨氮的含量,只考虑镁和磷酸盐含量。实验使用 $MgCl_2$ 和 $NH_4H_2PO_4$ 合成鸟粪石,溶液控制 $pH=8.0 \pm 0.2$,经 $0.45 \mu m$ 滤纸过滤后,在 $4^\circ C$ 环境保存,每批实验用5克硼硅酸盐玻璃珠为晶种,叶轮搅拌,过滤完的鸟粪石陈化1h,然后在 $60^\circ C$ 环境干燥24h,然后用电镜观察。其合成条件与我们的实验有很多相似的地方,但就干燥温度而言,根据我们前面的热分析数据显示,在 $60^\circ C$ 长时间干燥是不合理的,其产品可能已经发生分解。

在本实验中,计算了氨氮的含量,而没有计算镁的含量,因为根据前面的实验发现,镁含量在 pH 变化过程中并没有发生很大的变化(见图3.4),实验以超纯水为溶剂,计算了不同条件的热力学驱动力(β)离子活度积(IP)和活度溶度积(K_a)。

4.2 实验研究

根据以上分析与讨论,增加离子活度成为加速研究的首选方法。在实验中选择Na、K离子做为添加因子,选择的原因主要有2条:第一,Na、K离子的化合物都是可溶的,这样可以减少沉淀物中的杂质;第二,Na、K也是土壤所需的微量元素之一,即便有少量被目标产物包裹于其中而沉淀下来,也不会造成二次污染。

4.2.1 材料与方法

实验室分析纯试剂: $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 、 KH_2PO_4 、 NH_4Cl 、 $(NH_4)_2HPO_4$ 、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 KCl 、 $5mol/L NaOH$ 溶液, $6mol/L HCl$ 溶液,以超纯水为溶剂。

A系统(N-P-Mg-Cl-Na-K): 1号液用500mL超纯水搅拌溶解5mmol $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, 2号液用500mL超纯水搅拌溶解10mmol NH_4Cl 、6mmol $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 和5mmol KCl 。1、2号液倒入1L塑料烧杯中磁力搅拌,通过pH计控制,加5mol/LNaOH溶液调节pH从7.5到9.5(以0.5为单位增加pH),每个pH反应时间分别为5、15、30、45、60、90、120和180min时,取15mL混合液于离心管中,以4500r/min,离心5min,离心后取上清液2mL于50mL比色管中,稀释至标线,待后续测溶液中 NH_4^+-N 和TP。

B系统(N-P-Mg-Cl): 1号液用500mL超纯水搅拌溶解5mmol $(NH_4)_2HPO_4$, 2号液用500mL超纯水搅拌溶解6mmol $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 。将1、2号液倒入1L塑料烧杯中磁力搅拌,用

pH 计监控系统内 pH, 取 1mL6mol/LHCl 溶液溶解产生的浑浊物质, 然后再加 5mol/LNaOH 溶液调节 pH 从 7.5 到 9.5。剩下步骤同 A。

C 系统 (N-P-Mg-Cl-Na): 1 号液用 500mL 超纯水搅拌溶解 5mmol $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2 号液用 500mL 超纯水搅拌溶解 10mmol NH_4Cl 和 6mmol $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。剩下步骤同 A。

D 系统 (N-P-Mg-Cl-K): 1 号液用 500mL 超纯水搅拌溶解 5mmol KH_2PO_4 , 2 号液用 500mL 超纯水搅拌溶解 10mmol NH_4Cl 铵和 6mmol $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。剩下步骤同 A。

4.2.2 分析与讨论

4.2.2.1 系统 A、B、C、D 磷去除率的比较

各反应条件的磷去除率如下:

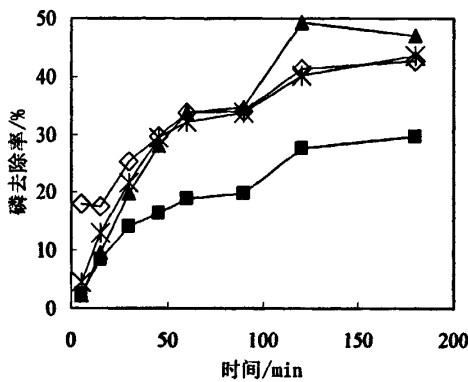


图 4.1 pH=7.5 各反应体系磷去除率

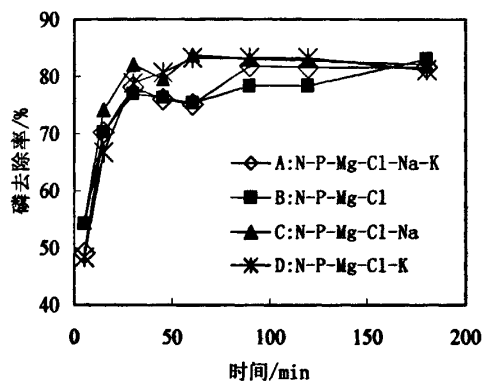


图 4.2 pH=8.0 各反应体系磷去除率

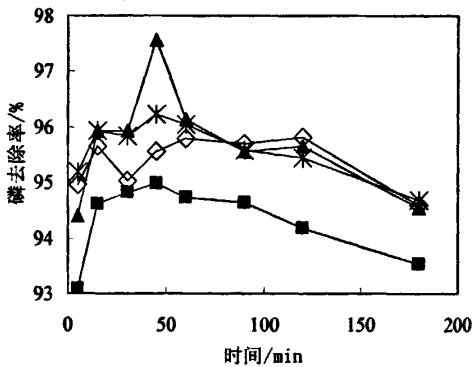


图 4.3 pH=8.5 各反应体系磷去除率

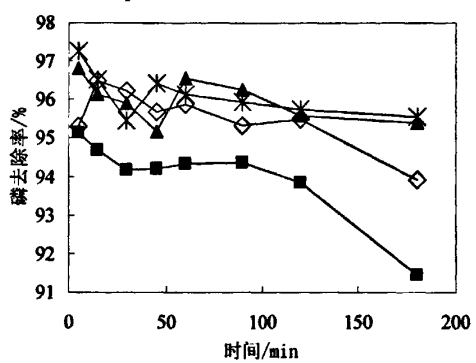


图 4.4 pH=9.0 各反应体系磷去除率

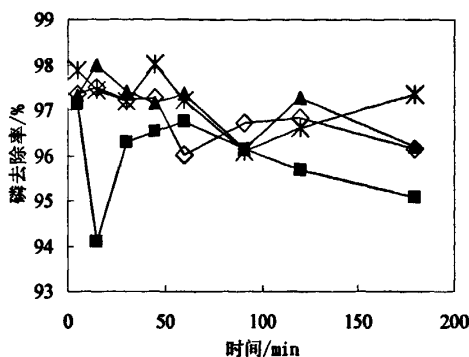


图 4.5 pH=9.5 各反应体系磷去除率

pH<8.0, 4 个系统磷去除率和时间成正比, 反应时间越长, 磷去除率越高, 且在 3h 内, 去除率不超过 85%。A、C、D 系统比 B 系统明显占有优势, 差距最大时 B 系统磷去除率能比 C 系统低 40 个百分点。对于 A、C、D 系统, 30min 以内, A 系统占优势, 最优时 5min 内磷去除率比 C、D 高 13-15 个百分点; 30-60min 三者趋同, 60min 以后, C 系统占优势, A、D 仍趋同, 最高时, C 系统磷去除率比 A、D 高 8-9 个百分点。

pH=8.0, 0-50min 内, 磷去除率和时间成正比, 最高点 80% 左右, 超过 50min 磷去除率达到一个平衡 80%, 在这一水平上下浮动。4 个系统走势趋同, 60min 后, 仍然是 A、C、D 系统比 B 系统占有优势, 最大差距磷去除率达 8 个百分点。

pH>8.0, 4 个系统磷去除率都逐渐上升, pH=8.5, 4 个系统磷去除率皆在 90% 以上。A、C、D 系统比 B 系统占有微弱优势, 最大差距磷去除率不到 2 个百分点。

B 和 C 系统相比, C 比 B 去除率高 (除 pH=8.0 附近): pH<8.0, 二者的差距最大, 最大差距超过 20 个百分点; pH=8.0, 二者差距减小, 几乎一致, 甚至 B 比 C 去除率略高一些; pH>8.0, C 比 B 去除率略高 2-4 个百分点; 且反应时间超过 50min 后, 两个系统磷去除率皆出现下降的现象。总的说来, C 系统比 B 系统磷去除率高, 磷优先由液相进入了固相中。

B 和 D 系统相比, D 比 B 去除率高。pH<8.0, 二者最大差距在接近 15 个百分点; pH=8.0, 二者差距减小, 各有高低; pH=8.5, D 比 B 去除率高 1-3 个百分点; 8.5<pH<9.0, D 比 B 磷去除率高 2-4 个百分点; pH>9.0 后, 整体上仍是 D 比 B 磷去除率高, 但是差距很小, 反应时间超过 50min 后, 两个系统磷去除率皆出现下降的现象。也就是说 D 比 B 统的去除率高, 磷优先由液相进入固相。

C 和 D 相比, pH<8.0, C 比 D 的磷去除率高 2-9 个百分点; pH=8.0, 两系统趋于同一水平; pH>8.0 后, 两个系统去除率几乎同一水平。也就是说, 在低 pH 时, C 比 D 占优势, C 系统中的磷优先进入固相。

A 同 C、D 相比, 除了在 pH<8.0, 反应时间 30min 内, 比 C、D 系统略占优势, 其它时间和 C、D 差距不是很大, 也就是说钾钠的协同作用和二者单独作用相比, 并没有明显的优劣势。

就磷去除率来看, 额外向体系中加入钾钠对体系的磷去除率是有作用的, 其中 C (含钠) 系统最优、A (钾钠都含) 和 D (含钾) 系统次之, B (没有加入钾钠) 系统除磷能力最弱。

在比较渗滤液系统中的氨氮含量 (见图 4.6-4.10) 发现, 渗滤液中氨氮含量随 pH 上升而减少, 同一 pH 不同反应时间的氨氮含量稍有下降趋势, 走势不是很明显, 氨氮含量整体较高。究其原因, 主要是体系中反应物氨氮含量是过量的, 限制因素在于磷, 即使磷完全转化生成鸟粪石, 渗滤液中还剩下 1-2mmol 的氨氮。

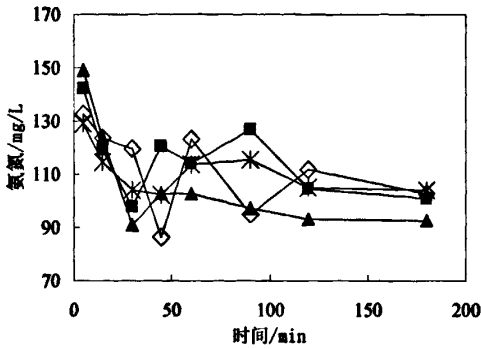


图 4.6 pH=7.5 各反应体系渗滤液
氨氮含量

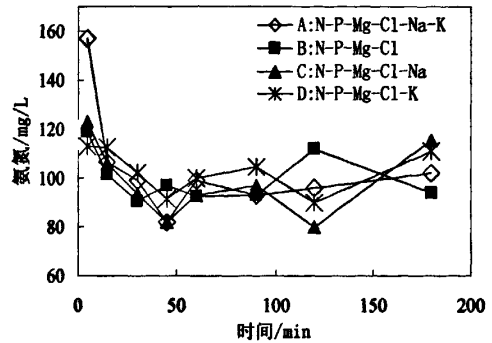


图 4.7 pH=8.0 各反应体系渗滤液
氨氮含量

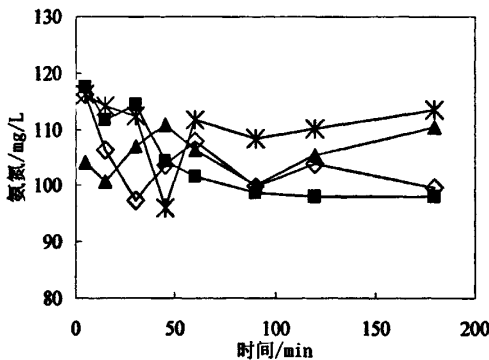


图 4.8 pH=8.5 各反应体系渗滤液
氨氮含量

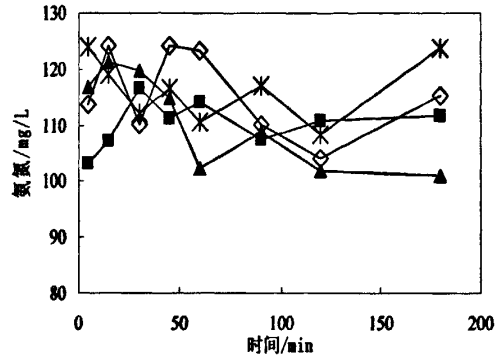


图 4.9 pH=9.0 各反应体系渗滤液
氨氮含量

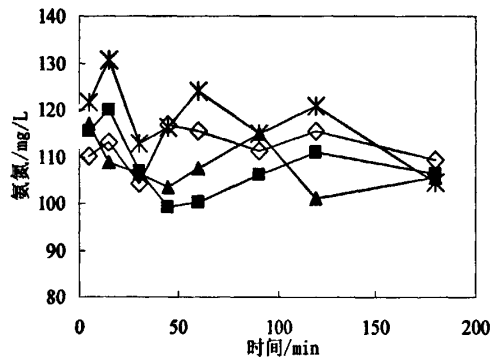


图 4.10 pH=9.5 各反应体系渗滤液氨氮含量

单从磷去除率来看,似乎加入外来离子的系统比不加外来离子的系统有优势,那么,是不是说,加入外来离子的系统反应就容易进行一些呢?为了弄清这个问题,我们引用了 ALI 等^[67]的方法,考察不同系统的热力学驱动力(β)、离子活度积(IP)和活度溶度积(Ka),鸟粪石最小溶度积(Kso)取 13.26。

固定 pH,体系的热力学驱动力(β)随反应时间的变化情况(如图 4.11-图 4.15)基本上遵循同一规律:随着时间的延长,热力学驱动力逐渐增大。但针对不同反应体系,情况各不相同,pH 较低时,不含 K、Na 的反应系统(系统 B)驱动力明显低于其它三个系统(系

统 A、C 和 D)，这正好回答了我们的疑惑，K、Na 确实对鸟粪石的形成有促进作用，但是这种促进作用在低 pH 时较为明显。如图 4.11，pH=7.5 时，系统 B 的驱动力低于系统 A、C 和 D；到了 pH=8.0，系统 B 与其它系统的差异减小（见图 4.12）；当 pH=8.5 时，反应时间少于 50min 时，系统 B 的驱动力还是低于 A、C 和 D，但反应时间超过 50min 后，系统 B 又和 A、C 和 D 系统接近（见图 4.13）；pH=9.0-9.5 的情况近似，4 个系统趋于同一，差别不大（见图 4.14-4.15）。

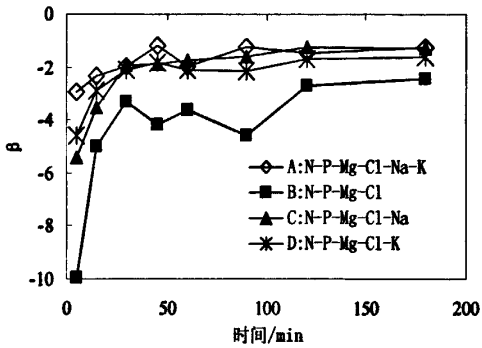


图 4.11 pH=7.5 各反应体系热力学驱动力

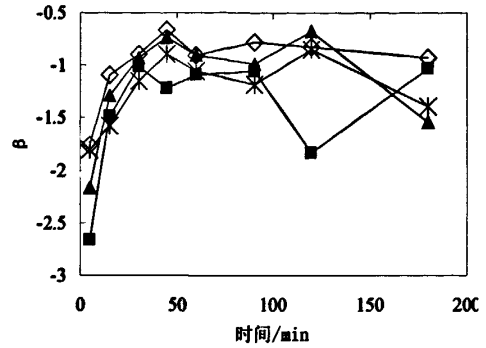


图 4.12 pH=8.0 各反应体系热力学驱动力

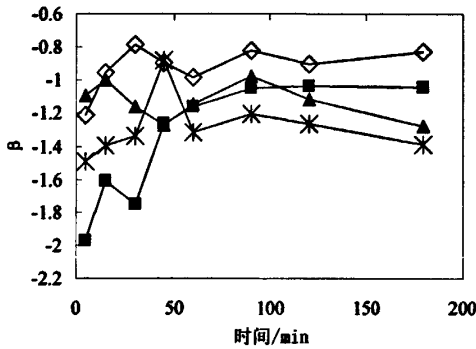


图 4.13 pH=8.5 各反应体系热力学驱动力

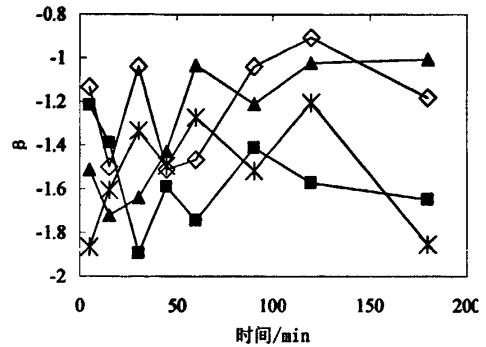


图 4.14 pH=9.0 各反应体系热力学驱动力

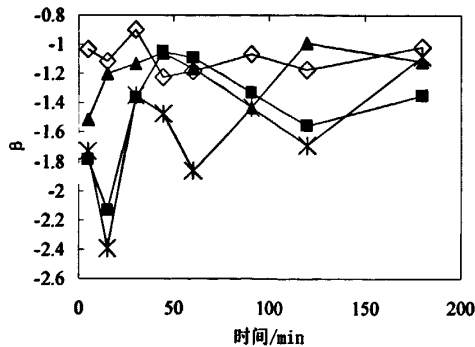


图 4.15 pH=9.5 各反应体系热力学驱动力

和 ALI 等人的研究相比, 关于驱动力随 pH 上升而增大的结论是一致的。而 ALI 等人没有考虑 K、Na 等外来离子的影响。

综上所述, 无论是磷回收率还是系统反应驱动力的数据显示, 在系统中加入钾钠能促进反应的进行, 尤其是在 $\text{pH}=7.5$ 时, 四个系统的差距尤为明显, 加有钾钠的系统明显优于不加钾钠的系统, 而四个系统进行比较时, C (含钠) 系统最优、A (钾钠都含) 和 D (含钾) 系统次之, B (没有加入钾钠) 系统最弱。

另外, 考察相同反应时间, 不同 pH 的情况, 根据前面对反应时间的研究结论, 重点观察反应时间为 30min 的情况 (见图 4.16)。反应 30min, 反应驱动力随 pH 缓慢上升, B 系统 (N-P-Mg-Cl) 的驱动力小于其它的 A、C 和 D 系统。从驱动力看, 含 K、Na 的系统优于不含 K、Na 的系统。

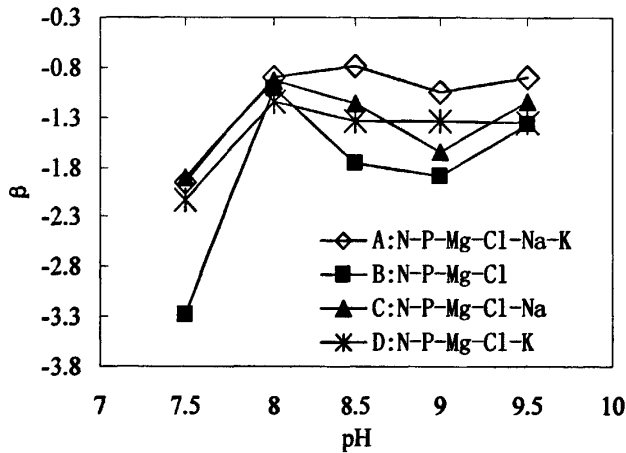


图 4.16 各反应体系热力学驱动力随 pH 变化(30min)

综上所述, K、Na 对鸟粪石沉淀确实有促进作用, 尤其是 pH 较低 ($\text{pH}=7.5$) 时, 这种促进作用更明显。

4.3 小结

- (1) 渗滤液中氨氮含量随 pH 上升而减少, 同一 pH 不同反应时间的氨氮含量稍有下降趋势, 走势不是很明显, 氨氮含量整体较高。
- (2) $\text{pH} \leq 8.0$, 4 个系统磷去除率和时间成正比, 反应时间越长, 磷去除率越高,
- (3) 反应时间为 30min 时, 鸟粪石形成的化学反应驱动力随 pH 缓慢升高。
- (4) K、Na 离子的参与确实能促进鸟粪石的形成, 其中 Na 离子比 K 离子效果更好, 复合系统的促进效果相对较弱。
- (5) $\text{pH}=7.5$ 时, 含钾钠的 A、C、D 系统比不含钾钠的 B 系统的反应驱动力大, 效果十分明显。

第5章 结论和建议

5.1 结论

本实验研究,基本上完成了预定目标,找到了一种计算鸟粪石纯度的方法;并验证了鸟粪石的形成的最佳 pH 应该较低,而不像很多文献中所提的高 pH; Ca^{2+} 除了和晶体的形状、大小有关之外,还与鸟粪石纯度有着密切关系。很多因素都与鸟粪石沉淀有关,关系较为复杂,本研究依次对影响因素和鸟粪石沉淀的加速进行了验证探讨,具体结论如下:

- (1) 影响鸟粪石形成的主要因素有: pH、 Ca^{2+} 、时间、温度等。
- (2) 由于合成鸟粪石的系统,成分复杂,产物有多种可能,致使鸟粪石定量研究的困难,使得 X 射线衍射 (XRD) 和红外光谱这些可用来定量分析的方法难以对其进行定量分析,仅适合进行定性分析。
- (3) 在高 pH 条件下, P 和 Mg 都趋向于沉淀形成一些非鸟粪石成分的杂质化合物。因此,用 N 含量做为计算沉淀物中鸟粪石纯度的唯一参考元素是合理的。即沉淀物中 1 mol 的 N 等同于存在 1 mol 的鸟粪石。
- (4) pH 对其形成最为关键,鸟粪石纯度与 pH 成负相关, pH 越高,纯度越低。超纯水反应体系中鸟粪石纯度>90%的 pH 范围是 7.5-9.0,而在有 Ca^{2+} 参与的自来水体系中鸟粪石纯度>90%的 pH 范围缩小为 7.0-7.5。
- (5) 确定鸟粪石沉淀的最佳 pH 主要以鸟粪石纯度和磷去除率为判别标准。
- (6) 不选择氨氮去除率为标准,主要原因在于:通常,污水中的氨氮含量远远高于磷含量 (N:P=3:1-4:1),如果通过鸟粪石沉淀实现脱氮除磷,根据鸟粪石的化学式来计算,生成1mol的鸟粪石,固定了1mol磷和1mol氮,即便将磷全部去除,也无法使氮全部回收,磷含量成了限制性元素。
- (7) 鸟粪石形成的同时,系统的 pH 开始下降,为了保证沉淀物的鸟粪石含量,要向系统中加碱,维持系统在某一 pH。
- (8) Ca^{2+} 的存在会和 Mg^{2+} 形成竞争,并在高 pH 时在系统中占优势,形成 Ca 的沉淀物,从而影响鸟粪石纯度。
- (9) 时间的影响分为两个阶段,当 $\text{pH}<8.0$ 时,时间是鸟粪石形成的限制因素之一,与鸟粪石纯度成正相关,反应时间越长,纯度越高,当 $\text{pH}>8.0$ 后,到达一定时间后,纯度保持某一平衡上下波动,反应时间过长,反而会降低鸟粪石纯度,主要原因是有部分鸟粪石在搅拌的条件下又溶解到了溶液中。
- (10) 反应时间会影响鸟粪石的产量。随着反应时间延长,产量有所提高,但时间过长,又会使鸟粪石纯度降低。
- (11) 综合考虑磷去除率、鸟粪石纯度和产量, $\text{pH}=7.5$ 时,最佳反应时间为 2h, $\text{pH}=8.0$ 时,最佳反应时间为 45min, $\text{pH}=8.5$ 时,最佳反应时间为 15min。
- (12) 鸟粪石形成的同时,系统中的 P 得到去除, pH 越高回收率也越高,但同时由于产物氨氮含量减少鸟粪石的纯度也相应降低,所以控制合适的 pH 是关键,过低或过高都不能保证鸟粪石的纯度。
- (13) 室温环境是最好的温度,温度超过 40°C 会使生成的鸟粪石分解,从而降低鸟粪石纯度。
- (14) 增加离子活度能促进鸟粪石的形成。向系统中加入 Na、K 离子能促进鸟粪石的形成,其中 Na 离子比 K 离子效果更好,复合系统的促进效果相对较弱。 $\text{pH}<8.0$ 时,效果十分明显。

5.2 建议

由于本实验研究时间有限, 主要对鸟粪石形成进行实验室研究, 旨在对鸟粪石形成进行基础性研究, 考察鸟粪石形成的影响因素和如何加速反应进程, 对今后的工作有以下几个建议:

- (1) 扩大实验规模, 对实验过程中的 pH 实施仿真自动控制, 以减小人为因素造成的误差。
- (2) 模拟真实污水, 真实污水成分较为复杂, 要考虑的因素较多。如果能实现和水处理工艺相结合, 更能符合实际。
- (3) 本实验的沉淀物鸟粪石富含 N、P、Mg 等植物营养元素, 是一种良好的缓释肥, 建议对实验沉淀物作为缓释复合肥的肥效进行植物实验, 同时进一步探讨和设计实验沉淀物实现工业化的生产工艺, 实现环境效益与经济效益的统一。
- (4) 对鸟粪石合成在低 pH 条件下的加速反应进行进一步研究。
- (5) 根据反应原理设计一个合成鸟粪石的反应器。

参考文献

- [1] 李博, 杨持, 林鹏, 等. 生态学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 251 - 252.
- [2] 陈天乙. 生态学基础教程[M]. 天津: 南开大学出版社, 1995: 176-178.
- [3] 何强, 井文涌, 王翊亭. 环境学导论[M]. 北京: 清华大学出版社, 1994: 282-285.
- [4] Saktaywin W. Advanced sewage treatment process with excess sludge reduction and phosphorus recovery[J]. *Water Res.*, 2005, 39(5): 902 - 910.
- [5] 陈利德, 王恩. 浅议污水厂的磷回收[J]. *环境工程*, 2004, 22(4): 26 - 27.
- [6] 李京文. 当前我国经济发展的几个问题[J]. *中国社会科学院研究生院学报*, 2004, (2): 15-20.
- [7] Steen I. phosphorus availability in the 21st century - Management of a non - renewable natural resource [J]. *Phosphorus & Potassium*, 1998, 217: 25 - 31.
- [8] 张卫峰, 马文奇, 张福锁, 马骥. 中国、美国、摩洛哥磷矿资源优势及开发[J]. *自然资源学报*, 2005, 20(3): 378-385.
- [9] 胡慧蓉, 郭安, 王海龙. 我国磷资源利用现状与可持续利用的建议[J]. *磷肥与复肥*, 2007, 22(2): 1-5.
- [10] 袁信. 积极采取措施, 限制磷矿石出口[J]. *化工矿物与加工*, 2002(9): 39-40.
- [11] Robert E. Ricklefs., 孙儒泳, 尚玉昌, 李庆芬, 党承林译. 生态学(中文版, 第五版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 160-161.
- [12] 袁志宇, 赵斐然. 水体富营养化及生物控制[J]. *中国农村水利水电*, 2008(3): 57-59.
- [13] 邓聪, 等. 污水除磷技术[J]. *云南环境科学*, 2003, 22(1): 52-55.
- [14] 侯红娟, 周琪. 城市污水除磷技术发展[J]. *四川环境*, 2004, 23(6): 41-45.
- [15] Bengtsson M, Tillman A M. Aclors and interpretations in an environmental controversy: the Swedish debate on sewage sludge use in agriculture[J]. *Resour. Conserv. Recy.*, 2004, 42: 65-82.
- [16] Driver J. Phosphates recovery for recycling from sewage and animal water[J]. *Phosphorus and Potassium*, 1998, 216: 17-21.
- [17] Lewis D L, Gattie D K. Pathogen risk from applying sewage sludge to land[J]. *Env. Sci Tech.*, 2002, 36(13): 286-293.
- [18] Balmer P. Phosphorus recovery-an overview of potentials and possibilities[J]. *Water Sci. Technol.*, 2004, 49(10): 185-190.
- [19] Duley B. Recycling phosphorus by recovery from sewage[EB/OL]. www.ceep-phosphates.org, CEEP, Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from sewage and animal wastes, Noordwijkerhout, The Netherlands, 2001.
- [20] Battistoni P, Pavan P, Prisciandaro M, et al. Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supermatants[J]. *Water Res.*, 2002, 34(11): 3033-3041.
- [21] 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]. *排水给水*, 2003, 29(1): 20-24.
- [22] Hammond J, Broadley M, White P, et al. Field tests of struvite as a fertilizer[J]. *Scope Newsletter*, 2005, 60: 2.
- [23] Ohlinger K N, Young T M, Schroeder E D. Predicting struvite formation in digestion[J]. *Water Res.*, 1998, 32(12): 3607-3614.
- [24] Doyle J D, Parsons S A. Struvite formation, control and recovery[J]. *Water Res.*, 2002, 36: 3925-3940.

- [25] Nelson N O, Mikkelsen R L, Hesterberg D L. Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant[J]. *Bioresource Technology*, 2003, 89: 229-236.
- [26] Burn R T, Moody L B, Celen I, et al. Optimization of phosphorus precipitation from swine manure slurries to enhance recovery[J]. *Water Sci. Technol.*, 2003,48(1):139-146.
- [27] Morse G K, Brett S W, Guy J A, et al. Review: Phosphorus removal and recovery technologies[J]. *The Science of the Total Environment*, 1998,212:69-81.
- [28] Zhao, D., S. Arup. Selective removal and recovery of phosphate in a novel fixed-bed process [J]. *Wat. Sci. Tech.*,1996,33(10-11):139-147.
- [29] Liberti, L., N. Limoni, A. Lopez, et al. The 10m³h⁻¹ RIM- NUT demonstration plant at West Bari for removing and recovering N and P from wastewater[J]. *Water Res.*, 1986, 20(6):735-739.
- [30] 黄瑾晖,王继徽. 新型除磷剂——海泡石复合吸附剂的研制与应用[J]. *工业水处理*, 1998,18(2):17-18.
- [31] 丁文明,黄霞,张力平. 水合氧化镧吸附除磷的实验研究[J]. *环境科学*, 2003,24(5):110-113.
- [32] 丁文明,黄霞. 废水吸附法除磷的研究进展[J]. *环境污染治理技术与设备*,2002,3(10):23-27.
- [33] Stratful I, Scrimshaw M. D. and Lester J. N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Water Research*, 2001,35(17): 4191-4199.
- [34] Çelen I., Türker M. Recovery of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents[J]. *Environmental Technology*, 2001, 22:1263-1272.
- [35] Kristell S. Le Corre, Eugenia Valsami-Jones, Phil Hobbs, et al. Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity[J]. *Journal of Crystal Growth*,2005,283:514-522.
- [36] Mariska Ronteltap, Max Maurer and Willi Gujer. The behaviour of pharmaceuticals and heavy metals during struvite precipitation in urine[J]. *Water Research*, 2007, 41(9):1859-1868.
- [37] Kristell S. Le Corre, Eugenia Valsami-Jones, Phil Hobbs, et al. Agglomeration of struvite crystals[J]. *Water Research*, 2007, 41(2): 419-425.
- [38] 李金页,郑平. 鸟粪石沉淀法在废水除磷脱氮中的应用[J]. *中国沼气*, 2004, 22(1): 7.
- [39] Tünay O, Kabdasli I, Orhon D, et al. Ammonia Removal by Magnesium Ammonium Phosphate Precipitation In industrial Wastewaters[J]. *Wat Sci Tech*, 1997, 36: 225-228.
- [40] Le Corre K.S., Valsami-Jones E., Hobbs P., et al. Struvite crystallisation and recovery using a stainless steel structure as a seed material[J]. *Water research*,2007,41:2449-2456.
- [41] Wilsenach J.A., Schuurbiens C.A.H. and M.C.M. van Loosdrecht. Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation[J]. *Water Research*, 2007, 41(2):458-466.
- [42] Maurer M., Pronk W. and Larsen T.A..Treatment processes for source-separated urine[J]. *Water Research*, 2006, 40(17):3151-3166.
- [43] Kazuyoshi SUZUKI, Yasuo TANAKA, Kazutaka KURODA. REVIEW The Technology of Phosphorous Removal and Recovery from Swine Wastewater by Struvite Crystallization Reaction[J]. *JARQ*,2006,40(4):341-349.
- [44] Parsons S. A., Wall F., Doyle J., et al. Assessing the potential for struvite recovery at sewage treatment works[J]. *Environmental Technology*, 2001,22: 1279-1286.
- [45] Rensburg P. V., Musvoto E. V., Wentzel M. C. et al. Modelling multiple mineral precipitation

- in anaerobic digester liquor[J]. *Water Research*, 2003, 37(13):3087-3097.
- [46] Miles A., Ellis T.G. Struvite precipitation potential for nutrient recovery from anaerobically treated wastes[J]. *Water Science and Technology*, 2001, 43(11):259-266.
- [47] Council of the European Communities, Directive concerning the collection, treatment and discharge of urban wastewater and the discharge of wastewater from certain industrial sectors. (91/271/EEC). 1991, Official Journal L 135/40.
- [48] Chimenos J. M., Fernández A. I., Villalba G., et al. Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting from the process of cochineal extraction using MgO-containing by-product[J]. *Water Research*, 2003, 37(7):1601-1607.
- [49] Doyle J. D., Oldring K., Churchley J., et al. Struvite formation and the fouling propensity of different materials[J]. *Water Research*, 2002, 36(16):3971-3978.
- [50] In-Joong Kang, Seong-Hoon Yoon and Chung-Hak Lee. Comparison of the filtration characteristics of organic and inorganic membranes in a membrane-coupled anaerobic bioreactor. *Water Research*[J], 2002, 36(7):1803-1813.
- [51] Jaffer Y., Clark T. A., Pearce P., et al. Potential phosphorus recovery by struvite formation[J]. *Water Research*, 2002, 36(7):1834-1842.
- [52] Battistoni P., De Angelis A., Prisciandaro M., et al. P removal from anaerobic supernatants by struvite crystallization: long term validation and process modeling[J]. *Water Research*, 2002, 36(8):1927-1938.
- [53] Battistoni P., De Angelis A., Pavan P., et al. Phosphorus removal from a real anaerobic supernatant by struvite crystallization[J]. *Water Research*, 2001, 35(9):2167-2178.
- [54] Elisabeth V. Münch and Keith Barr. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams[J]. *Water Research*, 2001, 35(1):151-159.
- [55] Musvoto E. V., Wentzel M. C. and Ekama G. A. Integrated chemical-physical processes modeling-II. simulating aeration treatment of anaerobic digester supernatants[J]. *Water Research*, 2000, 34(6):1868-1880.
- [56] Battistoni P., Fava G., Pavan P., et al. Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals: Preliminary results[J]. *Water Research*, 1997, 31(11):2925-2929.
- [57] Wild D., Kisliakova A. and Siegrist H. Prediction of recycle phosphorus loads from anaerobic digestion[J]. *Water Research*, 1997, 31(9):2300-2308.
- [58] Kwang-Ho Choo and Chung-Hak Lee. Membrane fouling mechanisms in the membrane-coupled anaerobic bioreactor[J]. *Water Research*, 1996, 30(8): 1771-1780.
- [59] Chanona J., Pastor L., Borra's L., et al. Application of a fuzzy algorithm for pH control in a struvite crystallisation reactor[J]. *Water Science & Technology* 53(12): 161-168.
- [60] Altınbaş M., Yangin C., Öztürk I. Struvite precipitation from anaerobically treated municipal and landfill wastewaters[J]. *Water Science and Technology*, 2002, 46(9):271-278.
- [61] Harada H., Shimizu Y., Miyagoshi Y., et al. Predicting struvite formation for phosphorus recovery from human urine using an equilibrium model[J]. *Water Science & Technology*, 2006, 54(8): 247-255.
- [62] Ekama G.A., Wentzel M.C., Loewenthal R.E. Integrated chemical-physical processes kinetic modelling of multiple mineral precipitation problems[J]. *Water Science & Technology*, 2006, 53(12): 65-73.
- [63] Mariska Ronteltap, Max Maurer and Willi Gujer. Struvite precipitation thermodynamics in

- source-separated urine[J]. *Water Research*, 2007, 41(5): 977-984.
- [64] Kai M. Udert, Tove A. Larsen, Martin Biebow, et al. Urea hydrolysis and precipitation dynamics in a urine-collecting system[J]. *Water Research*, 2003, 37(11): 2571-2582.
- [65] Kai M. Udert, Tove A. Larsen and Willi Gujer. Estimating the precipitation potential in urine-collecting systems[J]. *Water Research*, 2003, 37(11):2667-2677.
- [66] Vesna Babić-Ivančić, Jasminka Kontrec, Ljerka Brečević, et al. Kinetics of struvite to newberyite transformation in the precipitation system $MgCl_2-NH_4H_2PO_4-NaOH-H_2O$ [J]. *Water Research*, 2006, 40(18):3447-3455.
- [67] MD IMTIAJ ALI, PHILIP A. SCHNEIDER, NEALE HUDSON. Thermodynamics and solution chemistry of struvite[J]. *J. Indian Inst. Sci.*, 2005, 85:141-149.
- [68] Babić-Ivančić V., Kontrec J., Brečević L. Formation and transformation of struvite and newberyite in aqueous solutions under conditions similar to physiological[J]. *Urol Res.*, 2004, 32:350-356.
- [69] Pastor L, Mangin D, Barat R, et al. A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: conditions influencing the process [J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99(14): 6285-6291.
- [70] Doyle J, Oldring K, Churchley J, et al. Chemical control of struvite precipitation [J]. *J Environ Eng*, 2003, 129(5): 419-426.
- [71] Sundaramoorthi P., Kalaninathan S. Growth and characterization of struvite crystals in silica gel medium and its nucleation reduction process [J]. *Asian J Chem*, 2007, 19(4): 2783-2791.
- [72] Kim D, Ryu H, Kim M, et al. Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate [J]. *J Hazard Mate*, 2007, 146(1-2): 81-85.
- [73] Frost R. L., Weier M. L., Kristy L. Erickson. Thermal decomposition of struvite Implications for the decomposition of kidney stones [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, 76:1025-1033.
- [74] Sinyaev V. A., Shustikova E. S., Levchenko L. V., et al. Nature and Thermal Behavior of Precipitated Calcium_Magnesium Phosphates[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2003, 76(9):1375-1378.
- [75] Bojan Šoptrajanov, Viktor Stefov, Heinz Dieter Lutz et al. Infrared and raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues ii. The O-H/N-H stretching region[J]. *Journal of molecular structure*, 2005, 752:60-67.
- [76] Rohana Chandrajith, Geethika Wijewardana, C. B. Dissanayake, et al. Biomineralogy of human urinary calculi (kidney stones) from some geographic regions of Sri Lanka[J]. *Environ Geochem Health*, 2006, 28: 393-399.
- [77] V.C.发默. 矿物的红外光谱[M]. 北京:科学出版社. 1982:304-329.
- [78] 邓勃. 傅立叶变换红外光谱仪[M]. 北京:化学工业出版社. 2005:266-296.
- [79] 孙卫东, 王金勇, 叶承荣, 等. 傅立叶变换红外光谱对动物尿结石成分的分析研究[J]. *扬州大学学报(农业与生命科学版)*, 2006, 27(2):56-58.
- [80] 彭文世, 刘高魁. 矿物红外光谱图集[M]. 北京:科学出版社. 1982: 276.
- [81] 刘振海. 热分析导论[M]. 北京:化学工业出版社, 1991.
- [82] 杨铁金. 分析样品预处理及分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007. 9-12.
- [83] 贺惠, 张萍. ICP-AES 法测定水中微量磷[J]. *光谱实验室*, 2002, 19(2): 244-246.
- [84] Thomas D, Rey M, Jackson P. Determination of inorganic cations and ammonium in environmental waters by ion chromatography with a high-capacity cation-exchange column

- [J]. *J Chromatogr A*, 2002, 956(1-2): 181-186.
- [85] Andrade A, Schuiling R. The chemistry of struvite crystallization [J]. *Mineral Journ*, 2001, 23 (5-6): 37-46.
- [86] Lee S I, Weon S Y, Lee C W, et al. Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bitter [J]. *Chemosphere*, 2003, 51: 265-271.
- [87] Abbona F, Lundager Madsen HE, Boistelle R. Crystallization of two magnesium phosphates, struvite and newberyite: effect of pH and concentration[J]. *J Crystal Growth*, 1982, 57: 6.
- [88] Lowenthal R. E., Kormmuller U. R. C. and van Heerden E. P. Modelling struvite precipitation in anaerobic treatment systems[J]. *Wat. Sci. Technol.*, 1995, 30:107-116.
- [89] Burns, R.T. and L.B. Moody. Phosphorus Recovery from animal manures using optimized struvite precipitation[C]. *Proceedings of coagulants and flocculants: Global market and technical opportunities for water treatment chemicals*, Chicago, Illinois. 2002.
- [90] Schulze-Rettmer, R. The simultaneous chemical precipitation of ammonium and phosphate in the form of magnesium ammonium phosphate[J]. *Water Sci. Technol.*, 1991, 23:659-667.
- [91] Munch, E. V., and K. Barr. Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams[J]. *Wat. Res.*, 2001, 35:151-159.
- [92] Buchanan, J.R., C.R. Mote, and R.B. Robinson. 1994. Thermodynamic of Struvite Formation[J]. *American Society of Agricultural Engineers*, 37(2): 617-621.
- [93] Siegrist, H. 1996. Nitrogen Removal from Digester Supernatant-Comparison of Chemical and Biological Methods[J]. *Water Sci. Technol.*, 34, 399-406.
- [94] Joko I .Phosphorous removal from wastewater by the crystallization method[J].*Wat. Sci.Technol.*1984,17:121-132.
- [95] Booker N.A., Priestley A.J., Fraser I.H. Struvite formation in wastewater treatment plants:opportunities for nutrient recovery[J]. *Environmental Technology*, 1999, 20:777-782.
- [96] Janus H.M., van der Roest H.F. Don't reject the idea of treating reject water[J]. *Water Science & Technology*, 1997, 35(10):27-34.
- [97] Boistelle R, Abbona F, Madsen H E. On the transformation of struvite into newberyite in aqueous systems [J]. *Phys Chem Miner*, 1983, 9(5): 216-222.
- [98] Schuiling R, Andrade A. Recovery of struvite from calf manure [J]. *Environ Technol*, 1999, 20: 765-768.
- [99] Bouropoulos N.C. and Koutsoukos P.G . Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 213, 381-388.
- [100] Koutsoukos P.G, Kofina A.N., Klepetsanis P.G . Exploration of alternatives for phosphorus recovery from wastewater by crystallization[C]. *WASIC workshop*, Istanbul (Turkey), 2003.
- [101] Kofina A.N. and Koutsoukos P.G . Nucleation and growth of struvite from synthetic Wastewater[C]. *International Conference on struvite: its role in phosphorus recovery and reuse*, Cranfield (UK), 2004.
- [102] Yigit N, Mazlum S. Phosphate recovery potential from wastewater by chemical precipitation at batch conditions [J]. *Environ Technol*, 2007, 28: 83-93.
- [103] Takagi S, Mathew M, Brown W. Structure of ammonium calcium phosphate heptahydrate, $\text{Ca}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Acta Cryst*, 1984, C40: 1111-1113.
- [104] 王琪.化学动力学导论甲.长春:吉林人民出版社,1982,78-146
- [105] Andrade, A and Schuiling, O., Literature Search, Digest and Assessment Concerning Struvite Recovery for Recycling from Waste Waters, Final Report for CEEP (CEFIC),

- Geochem Research BV / Utrecht University Holland,1999.
- [106] Ohlinger K.N., Young T.M. and Schroeder E.D. Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater[J]. Journal of Environmental Engineering, 1999, 125:730-737.
- [107] Loewenthal R.E., Kornmuller U.R.C., E.P. Heerden. Modelling struvite precipitation in anaerobic treatment systems[J]. Water Sci. Technol., 1994, 30:107-116.
- [108] Web, K.M. and G.E. Ho. Struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) solubility and its application to a piggery effluent problem[J]. Wat. Sci.Tech. 1992, 26:2229-2232.

附录

发表论文及申请专利目录

- [1] 郝晓地, 兰荔, 张璐萍. 生物膜对日常生产、生活的影响与作用[J]. 地球与环境, 2008, 36(3): 251-255.
- [2] 郝晓地, 兰荔, 王崇臣. MAP 沉淀法目标产物最优形成条件及分析方法[J]. 环境科学(已接收)
- [3] 郝晓地, 张璐萍, 兰荔. 剩余污泥处理/处置方法的全球概览[J]. 中国给水排水, 2007, 23(20): 1-5.
- [4] 郝晓地, 张向萍, 兰荔. 美国分散式污水处理的历史、现状与未来[J]. 中国给水排水, 2008, 24(22): 1-5.
- [5] 郝晓地, 戴吉, 兰荔, 张璐萍. 控制BNR工艺好氧、反硝化除磷效果因素实验研究[J]. 环境科学学报, 2008, 28(11): 2186-2191.
- [6] Hao XD, Wang CC, Lan L, van Loosdrecht MC. Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca^{2+} [J]. Water science and technology, 2008, 58(8): 1687-1692.
- [7] 郝晓地, 王崇臣, 兰荔. 一种测定鸟粪石沉淀法目标产物纯度的方法. 已申请国家发明专利, 申请号: 200810098033.9.

致 谢

本论文是在我的导师郝晓地教授和王崇臣讲师的关心和悉心指导下完成的。论文的选题、撰写和结稿的每个过程都渗透着导师的心血。在郝教授和王老师的指导下，使我在理论知识和实验技能上都有了明显的进步，也培养了我独立进行研究工作的能力。郝晓地教授学识渊博、治学严谨，使我受益匪浅。郝老师教给我的做人和做事的道理将是我日后人生道路上一笔宝贵的财富。

在论文和实验完成期间，还得到了王鹏、吉晓英等老师的帮助和指导，我的师兄胡沅胜、师妹李永丽、张向萍、张璐平、李程、吴慧蓉、李劲草等同学，他们在实验过程中亦给予了无私的帮助，还有不能一一提及的同学和朋友们也对我的实验给予了很大的支持协助，在此一并表示感谢！

真诚感谢母亲对我学习和生活上的支持与理解，感谢金家胜长久以来对我的关心以及对论文研究工作的理解和帮助。

本论文为国家高技术研究发展计划（863）项目（2006AA06Z320）、建设部2005年科学技术项目计划——研究开发项目（05-K2-8）和北京市属市管高等学校人才强教计划资助项目（BJE10016200611）的资助。在此表示衷心的感谢！

衷心感谢各位专家抽出宝贵的时间评阅本论文。