



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202007115

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

徐玉叶, 李想, 董怡然, 等. 典型重金属离子对羟基磷酸钙结晶法回收污水中磷的影响[J]. 环境工程学报, 2021, 15(3): 921-928.

XU Yuye, LI Xiang, DONG Yiran, et al. Effect of typical heavy metal ions on phosphorus recovery from wastewater by crystallization of hydroxyapatite[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(3): 921-928.

典型重金属离子对羟基磷酸钙结晶法回收污水中磷的影响

徐玉叶, 李想, 董怡然, 吕锡武*

东南大学能源与环境学院, 南京 210096

第一作者: 徐玉叶(1996—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制。E-mail: 925455668@qq.com

*通信作者: 吕锡武(1954—), 男, 博士, 教授。研究方向: 水污染控制。E-mail: xiwulu@seu.edu.cn

摘要 采用羟基磷酸钙(HAP)结晶法回收模拟城镇污水处理厂富磷上清液中的磷, 探究了3种典型重金属离子(Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+})对HAP结晶体系的单独及联合影响, 并结合Visual MINTEQ(Ver3.2)模拟软件进行了分析。结果表明, 单一投加 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 均会抑制磷的去除, 其中 Zn^{2+} 对磷去除率的抑制最强, 符合Monod抑制模型方程, 抑制常数为 $178.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; HAP结晶体系可协同去除重金属, 去除率排序为 $\text{Cu}^{2+}>\text{Cd}^{2+}>\text{Zn}^{2+}$; 联合投加 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 会增强对磷去除率的抑制作用, 削弱单一重金属的去除效果。SEM结果显示, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的引入使产物表面变得疏松, 但3种重金属对产物形貌的影响程度相当。Visual MINTEQ模拟结果证实 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 会争夺HAP的构晶离子, 从而抑制磷的去除, 并形成重金属杂质沉淀, 杂质含量排序为 $\text{Cu}^{2+}>\text{Cd}^{2+}>\text{Zn}^{2+}$ 。以上研究结果可为HAP结晶法在城镇污水磷回收中的实际应用提供参考。

关键词 重金属; HAP; 城镇污水; 磷回收; Visual MINTEQ

磷回收是未来城镇污水处理厂提升经济和环境双重效益的重要途径。目前, 从污水中进行磷回收的方法主要有磷酸铵镁结晶法(MAP)、羟基磷酸钙结晶法(HAP)、铝盐和铁盐沉淀以及以离子交换法为代表的新方法^[1]。其中, HAP结晶法具有易分离、生成物溶度积小、对进水氮磷比要求低等优点, 因而对城镇污水的磷回收有更强的适用性, 尤其适用于从污泥浓缩池上清液(磷酸盐浓度 $12.98\sim 160 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、强化生物除磷系统的厌氧上清液(磷酸盐浓度 $17.5\sim 28.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)等富磷溶液中回收磷^[2-3]。以往研究大量集中在HAP结晶过程中操作参数的影响, 例如结晶体系的pH、钙磷摩尔比($n(\text{Ca})/n(\text{P})$)、晶种投加量、曝气强度等^[4-6], 而对城镇污水中不容忽视的重金属离子的影响则鲜有探讨。

城镇污水中的重金属杂质广泛来源于地表径流、工业废水和生活污水, 包括Zn、Al、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb等, 其浓度在几微克每升到几千微克每升的范围内波动^[7]。Cu、Cd、Zn是污水中常见的生态风险较大的重金属。杨妍妍等^[8]研究发现, 北京的8家污水厂在2011—

收稿日期: 2020-07-18; 录用日期: 2020-11-27

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07202004-002)

2017年的Cu、Cd、Zn含量均值(每千克脱水污泥)分别高达115、1.21和677 mg,属于重污染级别。这些重金属离子易被活性污泥富集,又会于厌氧释磷过程中再次被释放,难以避免地随富磷上清液进入结晶工艺^[9]。众所周知,重金属对生物体具有持久危害性、毒性与累积放大性,即使是微量的重金属进入结晶产品也可能对环境造成二次污染。因此,重金属对HAP结晶过程和产品的影响是关乎生产效益与产品安全的现实问题。

根据现有研究结果^[10-11],在磷酸铵镁和透钙磷石结晶体系中,重金属离子不能稳定存在于液相,极有可能参与晶核形成,进而会影响产品的纯度。但在HAP结晶体系中,围绕重金属展开的研究仍然较少。因此,本研究着重研究了在适宜的操作参数下,单独和联合投加Cu²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺对HAP结晶法回收磷的影响特征,同时考察了重金属离子自身的浓度变化情况,并结合Visual MINTEQ模型验证相关规律。

1 材料及方法

1.1 实验仪器及药品

实验仪器:紫外分光光度计(UV 9100 B)、pH测定仪(YSI pH 100,美国)、等离子体发射光谱仪(Optima 8000,美国)、场发射扫描电子显微镜(Quanta 2000 FEI,美国)等。

实验试剂:KH₂PO₄、CaCl₂、Cd(NO₃)₂·4H₂O、Cu(NO₃)₂·3H₂O、ZnCl₂、NaOH均为分析纯,所有溶液均使用去离子水配制。

1.2 实验方法

采用批量实验研究3种重金属离子在单独投加和联合投加2种形式下对磷去除效果的影响,重金属离子投加量分6个梯度(0、5、10、15、20、25 mg·L⁻¹)。所有反应于500 mL锥形瓶中进行,设定初始pH=9.0、TP=20 mg·L⁻¹、*n*(Ca)/*n*(P)=2.0、水温20℃、反应时间10 min,以恒温磁力搅拌器维持结晶体系内部流态化。分别在反应前和反应10 min时利用0.22 μm的针孔过滤器取10 mL溶液检测剩余磷浓度和重金属含量。结晶沉淀经抽滤、烘干处理后进行电镜扫描。

1.3 抑制模型

采用抑制模型^[12](式(1))分析重金属离子在单独投加时对结晶体系磷去除率的影响。

$$Y = \frac{E_0 - E}{E_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:Y为重金属离子对除磷的抑制率;E₀为空白组的磷去除率;E为投加重金属离子时的磷去除率。重金属离子初始浓度与磷去除率的关系采用修正的Monod方程(式(2))进行拟合。

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{E_0} + \frac{C_i}{K_i E_0} \quad (2)$$

式中:C_i为重金属离子的初始浓度,mg·L⁻¹;K_i对应重金属离子的抑制常数,mg·L⁻¹。

1.4 Visual MINTEQ模型的建立

利用Visual MINTEQ模型进行结晶体系的化学平衡计算,以验证和解释重金属对HAP结晶的影响。构建模型所需的反应条件和物料浓度与批量实验保持一致;所有未设定输入数据均采用缺省值;同时考虑“允许”和“不允许”过饱和和物质析出的情形,以关注饱和指数(I_s)和析出产物的变化。I_s用来描述HAP反应体系的饱和状态^[13],可根据式(3)进行计算。

$$I_s = \lg K_{iap} - \lg K_{sp} \quad (3)$$

式中:I_s为某化合物的饱和指数;K_{iap}、K_{sp}分别指某化合物离子活度积和溶度积常数。I_s>0时,溶液过饱和;I_s=0时,沉淀溶解平衡;I_s<0时,溶液不饱和。

2 结果与讨论

2.1 重金属离子对磷去除率的影响

1) 单一重金属离子的影响。由图 1 可知，向 HAP 结晶体系单独投加 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 时，随着重金属投加量的增加，3 组反应的磷去除率均发生显著改变。为了进一步分析该影响的特征，利用式 (2) 计算每种重金属对除磷的抑制率，结果如图 1 所示。由图 1 可知，随着重金属浓度的增加， Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 对除磷的抑制率呈现波动变化，而 Zn^{2+} 对除磷的抑制率稳步上升。这说明 Zn^{2+} 对 HAP 结晶法除磷的抑制作用比 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的抑制作用更稳定，这一结果与 MURYANTO 等^[14] 在研究 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 对磷酸铵镁结晶生长的影响时得出的结论相似。此外， Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 对除磷的影响以抑制作用为主，仅当 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度分别为 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，抑制率为负值，呈现反向促进作用。导致这种现象的主要原因是：当 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度分别达到 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 附近时， Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 开始与 PO_4^{3-} 结合生成沉淀，反而促进了液相中磷的去除；而随着 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度进一步加大， Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 共沉淀消耗大量 OH^- ，导致 HAP 结晶量大大下降，随之而来的除磷量的下降无法由铜或镉的磷酸盐沉淀完全弥补。DAI 等^[15] 在研究 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 对 HAP 结晶的影响时也发现有类似的现象。

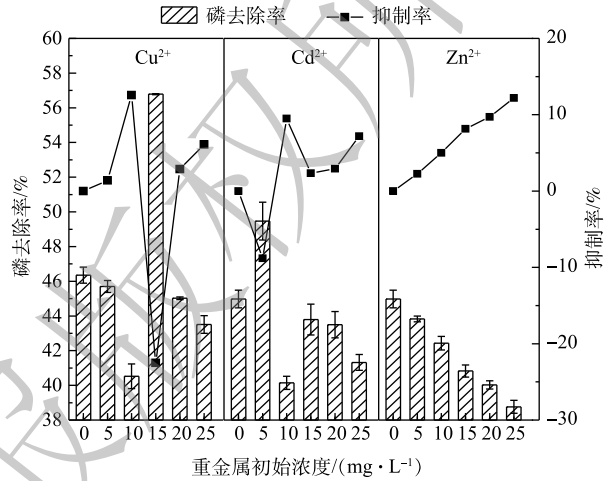


图 1 单一存在 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 时的磷去除率及重金属对除磷的抑制率

Fig. 1 Phosphorus removal rate in the presence of $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ and their inhibition rate to phosphorus removal

3 种重金属离子的抑制模型拟合结果如图 2(a)~图 2(c) 所示， Zn^{2+} 的投加浓度与磷去除率的倒数 (E^{-1}) 存在显著的线性关系 ($R^2=0.9955$)，符合修正的 Monod 方程。根据式 (3) 求得 Zn^{2+} 的抑制常数为 $178.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，即 Zn^{2+} 对磷去除率的半最大抑制浓度。 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 的抑制模型拟合效果不佳 (R^2 远远小于 0.9)。此外，图 2(a)~图 2(c) 也表明 3 种重金属离子的浓度在反应过程中会不断削减，削减量随初始浓度的增加而增加。其中，仅 Zn^{2+} 的削减浓度与 E^{-1} 存在较显著的正相关关系， R^2 为 $0.9965 (P<0.05)$ ， Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 不存在类似规律。

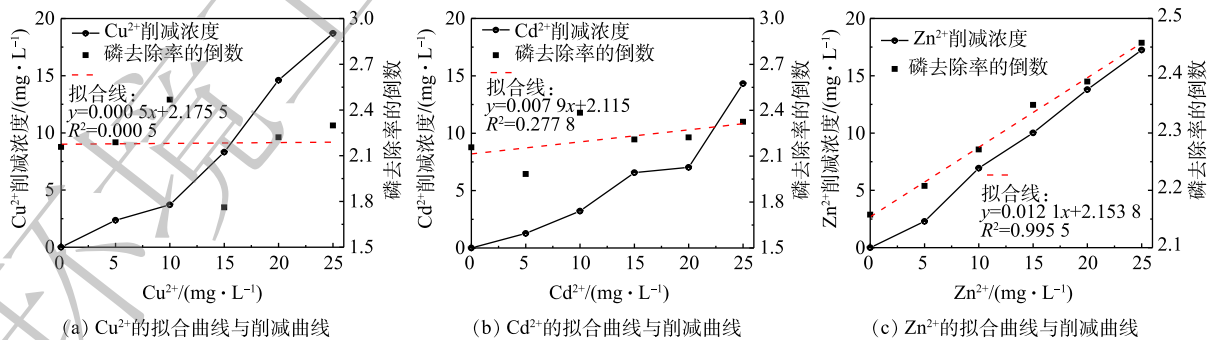


图 2 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的拟合曲线和浓度削减量变化曲线

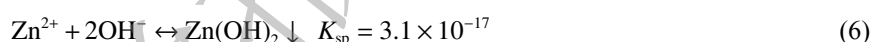
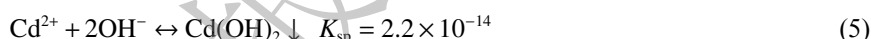
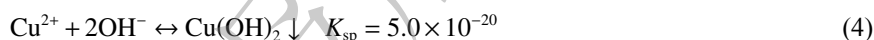
Fig. 2 Fitting curve and concentration reduction change curve of Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+}

2) 重金属离子的联合影响。由图 3 可见，联合投加 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 时，随着重金属浓度的增加，结晶体系中磷的去除率呈现不同程度的下降。当 3 种重金属的浓度均达到 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，他们对磷去除率的联合抑制率达到最大，为 22.19%，远远超过 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 各自在单独投加时的最

大抑制率 12.57%、9.49% 和 12.20%，同时也超过单独投加 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 各 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的抑制率总和 (15.51%)。由此可见，相比于单独投加，联合投加 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 对结晶体系磷去除率的抑制作用更强。

2.2 重金属离子的浓度削减规律

本研究结果表明，HAP 结晶体系可以协同去除磷和重金属。如图 4(a) 所示，在单独投加重金属离子的形式下，随着重金属初始浓度的增加， Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的去除率均呈上升趋势， Cu^{2+} 的去除率最大， Zn^{2+} 次之， Cd^{2+} 最小。对比图 4(a) 和图 4(b) 可以发现，3 种重金属在联合投加时的去除率均比单独投加时对应的去除率要低。这说明当 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 共存于结晶体系时，单个重金属的去除会受到另两者的拮抗。产生以上现象的主要原因是： Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 会在碱性条件下竞争 OH^- ，发生如式 (4)~(6) 所示的化学反应。



由于 $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] < K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2] < K_{\text{sp}}[\text{Cd}(\text{OH})_2]$ ，故 Cu^{2+} 比 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 更易形成共沉淀，使得液相中 Cu^{2+} 的去除率最高， Cd^{2+} 的去除率最低。此外，重金属离子会取代部分 Ca^{2+} ^[16]，或与 HAP 的表面基团络合，从而发生单分子层化学吸附^[17]，因此，3 种重金属离子也可能竞争结晶体系中 HAP 前驱物表面的可吸附点位，从而强化相互拮抗作用。

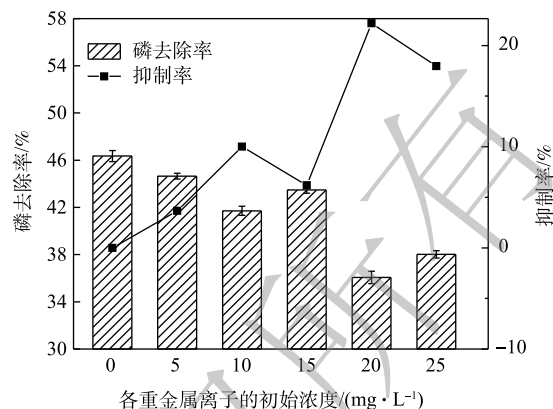
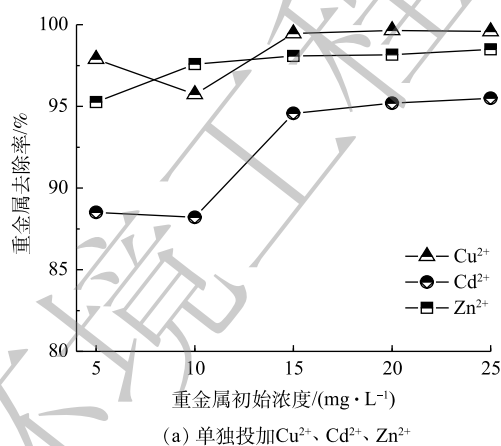


图 3 联合投加 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 时的磷去除率和重金属对除磷的抑制率

Fig. 3 Phosphorus removal rate and inhibition rate to phosphorus removal in the presence of mixed Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}

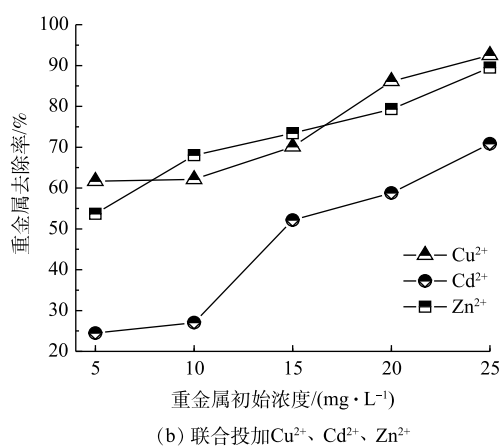


图 4 单独投加和联合投加时的 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的去除率

Fig. 4 Removal rate of heavy metals with addition of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} alone or together

2.3 重金属对结晶产物表面形貌的影响

图 5 为 Cu-HAP、Cd-HAP、Zn-HAP 和纯 HAP 晶体的 SEM 图像。Cu-HAP、Cd-HAP、Zn-HAP 分别表示 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的初始浓度为 $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的 HAP 结晶体系产物。由图 5 可知，Cu-HAP、Cd-HAP、Zn-HAP 和纯 HAP 晶体均具有疏松多孔的表面特征，但 Cu-HAP、Cd-HAP、Zn-

HAP的晶体表面比纯HAP晶体更为松散，这一改变可能是金属离子进入晶格和/或这些离子吸附在晶体表面所引起的应力造成的。同时，Cu-HAP、Cd-HAP和Zn-HAP三者的表面形貌无显著差异，这说明3种重金属对晶体表面形貌的影响程度相当。

2.4 Visual MINTEQ 模拟分析

1) 模拟单一投加 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 。结晶体系中主要的过饱和物质及其 I_s 值如表1、表2、表3所示。可以看出，3种重金属在HAP结晶体系中均可能与 OH^- 和 PO_4^{3-} 生成多种过饱和物质。随着重金属初始浓度的增加，HAP的 I_s 值减小，结晶速率降低，表明HAP的 K_{iap} 值下降，构成化合物的离子有效浓度降低；而含铜/镉/锌化合物的 I_s 值增大，结晶动力增强，说明含铜/镉/锌化合物的 K_{iap} 值上升，构成化合物的离子有效浓度升高。这证实了3种重金

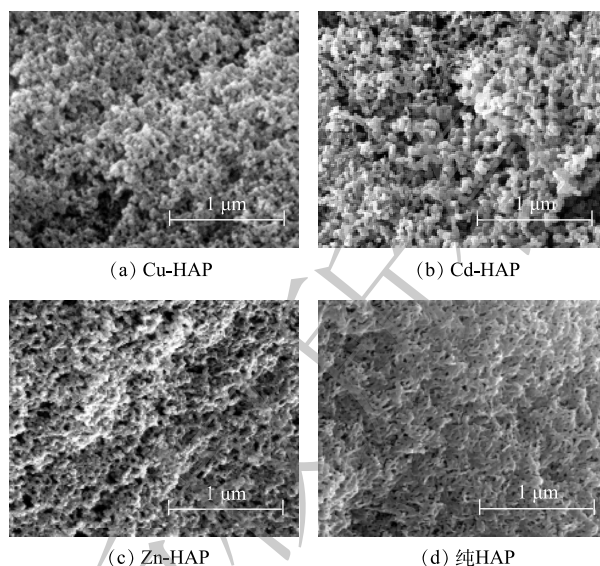


图5 Cu-HAP、Cd-HAP、Zn-HAP和纯HAP晶体的SEM图像

Fig. 5 SEM images of Cu-HAP, Cd-HAP, Zn-HAP, and pure HAP crystals

表1 结晶体系含 Cu^{2+} 时主要的过饱和物质及相应的 I_s 值

Table 1 Major supersaturated substances and their saturation indexes in the crystal system containing Cu^{2+}

过饱和物质	不同 Cu^{2+} 初始浓度下的 I_s 值					
	0	$5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
HAP	16.874	16.868	16.859	16.849	16.839	16.829
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{beta})^*$	5.769	5.764	5.758	5.752	5.746	5.739
$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5.158	5.149	5.141	5.132	5.123	5.114
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	—	2.025	2.141	2.205	2.250	2.284
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$	—	0.562	1.093	1.397	1.611	1.775
$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	—	2.889	3.230	3.421	3.552	3.653
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	—	3.575	3.805	3.934	4.022	4.090
$\text{CuO}(\text{c})^*$	—	3.640	3.756	3.820	3.865	3.899

注：*表示该物质为同质多晶体，括号内的内容代表同质多晶体的晶型；—表示该物质处于不饱和状态。

表2 结晶体系含 Cd^{2+} 时主要的过饱和物质及相应的 I_s 值

Table 2 Major supersaturated substances and their saturation indexes in the crystal system containing Cd^{2+}

过饱和物质	不同 Cd^{2+} 初始浓度下的 I_s 值					
	0	$5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
HAP	16.874	16.844	16.814	16.784	16.511	16.726
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{beta})^*$	5.769	5.748	5.728	5.707	5.573	5.667
$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5.158	5.126	5.094	5.063	4.934	5.000
$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$	—	4.294	5.184	5.699	6.208	6.339
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	—	—	—	—	—	0.153

注：*表示该物质为同质多晶体，括号内的内容代表同质多晶体的晶型；—表示该物质处于不饱和状态。

表3 结晶体系含 Zn²⁺时主要的过饱和物质及相应的 I_s 值Table 3 Major supersaturated substances and their saturation indexes in the crystal system containing Zn²⁺

过饱和物质	不同 Zn ²⁺ 初始浓度下的 I _s 值					
	0	5 mg·L ⁻¹	10 mg·L ⁻¹	15 mg·L ⁻¹	20 mg·L ⁻¹	25 mg·L ⁻¹
HAP	16.874	16.814	16.771	16.722	16.703	16.676
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (beta) *	5.769	5.741	5.720	5.697	5.686	5.672
Ca ₄ H(PO ₄) ₃ ·3H ₂ O	5.158	5.134	5.114	5.093	5.080	5.064
ZnO	—	1.215	1.513	1.685	1.809	1.905
Zn(OH) ₂ (epsilon) *	—	0.943	1.242	1.414	1.538	1.634
Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	—	5.267	6.211	6.785	7.166	7.473
Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂	—	1.749	3.309	4.243	4.910	5.438

注: *表示该物质为同质多晶体, 括号内的内容代表同质多晶体的晶型; —表示该物质处于不饱和状态。

属离子进入结晶体系后会通过争夺 HAP 的构晶离子 (OH⁻ 和 PO₄³⁻) 的方式来抑制 HAP 结晶。

2) 模拟联合投加 Cu²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺ 各 25 mg·L⁻¹。由表 4 可知, 可能形成的沉淀种类复杂: 除 HAP、Ca₃(PO₄)₂、CaHPO₄ 外, Cu²⁺ 主要形成 Cu(OH)₂ 及相关的盐、Cu₃(PO₄)₂ 和 CuO, 其中的 CuO 极易由亚稳态的 Cu(OH)₂ 脱水转化而来^[18]; Cd²⁺ 主要形成 Cd₃(PO₄)₂; Zn²⁺ 主要形成 Zn(OH)₂ 及相关的盐、Zn₃(PO₄)₂·4H₂O 和 ZnO, 其中的 ZnO 在碱性环境下可由 Zn(OH)₂ 转化而来^[19]。比较不同化合物的 I_s 值可以看出, 与 OH⁻ 结合的重金属化合物中, Cu(OH)₂ 的 I_s 值最大, Zn(OH)₂ 的 I_s 值次之, Cd(OH)₂ 的 I_s 值接近于 0, 说明 OH⁻ 更易与 Cu²⁺ 结合, 其次是 Zn²⁺, 与 Cd²⁺ 几乎不会结合产生沉淀; 与 PO₄³⁻ 结合的重金属化合物中, Zn₃(PO₄)₂·4H₂O 的 I_s 值最大, Cd₃(PO₄)₂ 次之, Cu₃(PO₄)₂ 最小, 说明 PO₄³⁻ 更易与 Zn²⁺ 结合, 其次是 Cd²⁺ 和 Cu²⁺。因此, Cd²⁺ 主要通过结合 PO₄³⁻ 来抑制 HAP 的结晶, 而 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 通过与 PO₄³⁻ 或 OH⁻ 结合来抑制 HAP 的结晶。

由表 5 可知, 模拟联合投加时, PO₄³⁻-P 的去除率高达 89.361%, 而固相中的 n(Ca)/n(P) 为 1.08, 低于纯 HAP 的 n(Ca)/n(P)(1.67)。这说明 PO₄³⁻-P 并未完全以 HAP 的形式进入固相, 重金属的引入降低了结晶体系的产物纯度。模拟反应体系中 Cu²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺ 的沉淀率分别为 93.300%、0 和 79.123%, 这表明液相中重金属

表4 联合投加 Cu²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺ 各 25 mg·L⁻¹ 时所有的过饱和物质及相应的 I_s 值Table 4 All supersaturated substances and their saturation indexes with joint addition of 25 mg·L⁻¹ Cu²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺

过饱和物质	I _s 值	过饱和物质	I _s 值
Cu ₂ (OH) ₃ Cl	4.168	HAP	16.478
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (am1) *	1.678	CuO(am) *	3.007
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (am2) *	4.449	CuO(c) *	3.857
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (beta) *	5.540	ZnO	1.905
Ca ₄ H(PO ₄) ₃ ·3H ₂ O	4.868	Zn(OH) ₂ (am) *	0.673
CaHPO ₄	0.140	Zn(OH) ₂ (beta) *	1.400
Cd ₃ (PO ₄) ₂	6.177	Zn(OH) ₂ (delta) *	1.559
Cd(OH) ₂	0.026	Zn(OH) ₂ (epsilon) *	1.634
Cu(OH) ₂	2.242	Zn(OH) ₂ (gamma) *	1.424
Cu ₂ (OH) ₃ NO ₃	1.939	Zn ₂ (OH) ₃ Cl	0.071
Cu ₃ (PO ₄) ₂	3.640	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	7.346
Cu ₃ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O	1.910	Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂	5.427

注: *表示该物质为同质多晶体, 括号内的内容代表同质多晶体的晶型; —表示该物质处于不饱和状态。

表5 联合投加 Cu²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺ 各 25 mg·L⁻¹ 时主要元素在液相和固相中的分布Table 5 Distribution of main elements in liquid and solid phases with joint addition of 25 mg·L⁻¹ Cu²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺

组分	液相浓度/(mol·L ⁻¹)	溶解态/%	固相浓度/(mol·L ⁻¹)	沉淀/%
Ca ²⁺	6.659×10 ⁻⁴	51.560	6.256×10 ⁻⁴	48.440
PO ₄ ³⁻	6.869×10 ⁻⁵	10.639	5.770×10 ⁻⁴	89.361
Cu ²⁺	2.636×10 ⁻⁵	6.700	3.670×10 ⁻⁴	93.300
Cd ²⁺	2.224×10 ⁻⁴	100.000	0	0.000
Zn ²⁺	7.979×10 ⁻⁴	20.877	3.024×10 ⁻⁴	79.123

去除率的排序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, 这与 3.3 节的实验结果是一致的。在本研究中, Visual MINTEQ 模拟计算仅考虑化学反应, 关于重金属与 HAP 前驱物的吸附特性有待进一步研究。

3 结论

1) 3 种重金属 (Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+}) 对 HAP 结晶法除磷均会产生抑制, 其中 Zn^{2+} 的抑制作用最稳定且符合抑制模型, 抑制常数为 $178.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Zn^{2+} 的削减浓度与 E^{-1} 正相关。联合投加 3 种重金属会增强对磷去除率的抑制。

2) HAP 结晶法可协同去除重金属, 去除率的顺序为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。重金属的初始浓度越大, 去除率越大。联合投加时, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 三者相互拮抗, 去除率均有所降低, 降幅排序为 $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ 。

3) Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 的引入使得结晶产物变得更为松散, 但 3 种重金属对晶体表面形貌的影响程度相当。

4) Visual MINTEQ 的模拟计算结果证实, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 主要通过争夺 HAP 的构晶离子来抑制磷去除率, 并通过共沉淀降低产物纯度。HAP 的构晶离子中, OH^- 易与 Cu^{2+} 结合, PO_4^{3-} 易与 Zn^{2+} 结合。3 种重金属进入结晶产物的含量大小为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。

参考文献

- [1] 赵玉鑫, 杨静, 张军军, 等. 污水中磷回收方法研究进展[J]. 吉林农业大学学报, 2015, 37(6): 638-642.
- [2] 李吉玉, 刘安平, 毛先勇, 等. 污泥浓缩池中磷的释放及其强化去除措施[J]. 中国给水排水, 2019, 35(13): 1-5.
- [3] 代洪亮, 吕锡武, 高琪娜. 基于诱导HAP结晶的强化生物除磷工艺厌氧上清液中磷的回收[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2016, 46(5): 1020-1026.
- [4] 王琳杰, 余辉. HAP结晶法回收生活污水中磷的主要影响因素分析[J]. 环境工程, 2015, 33(12): 5-9.
- [5] 谷彩霞, 张超杰, 李咏梅, 等. 牛骨粉为晶种的磷酸钙结晶法回收污泥发酵液中磷[J]. 环境工程学报, 2015, 9(7): 3127-3133.
- [6] PENG L H, LU X W, DAI H L, et al. A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes[J]. Chemosphere, 2018, 197: 768-781.
- [7] USTUM G E. Occurrence and removal of metals in urban wastewater treatment plants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(2/3): 833-838.
- [8] 杨妍妍, 李金香, 刘亚平, 等. 北京城市污水处理厂污泥中重金属污染状况及潜在生态风险分析[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(9): 1098-1102.
- [9] 陶飞飞, 田晴, 李方, 等. 共存杂质对磷酸铵镁结晶法回收磷的影响研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(11): 2437-2441.
- [10] 唐平. 重金属在废水MAP磷回收过程中的迁移行为研究进展[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(7): 50-52.
- [11] MADSEN H E L. Influence of foreign metal ions on crystal growth and morphology of brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and its transformation to octacalcium phosphate and apatite[J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(10): 2602-2612.
- [12] ZHOU Z, HU D L, REN W C, et al. Effect of humic substances on phosphorus removal by struvite precipitation[J]. Chemosphere, 2015, 141: 94-99.
- [13] WANG J, SONG Y, YUAN P, et al. Modeling the crystallization of magnesium ammonium phosphate for phosphorus recovery[J]. Chemosphere, 2006, 65(7): 1182-1187.
- [14] MURYANTO S, BAYUSENO A P. Influence of Cu^{2+} and Zn^{2+} as additives on crystallization kinetics and morphology of

- struvite[J]. Powder Technology, 2014, 253: 602-607.
- [15] DAI H L, TAN X W, ZHU H, et al. Effects of commonly occurring metal ions on hydroxyapatite crystallization for phosphorus recovery from wastewater[J]. Water, 2008, 10(11): 1619-1630.
- [16] MATSUNAGA K, MURATA H, MIZOGUCHI T, et al. Mechanism of incorporation of zinc into hydroxyapatite[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(6): 2289-2293.
- [17] 李超, 朱宗强, 曹爽, 等. 桉树遗态结构HAP/C复合材料对水中Cu(II)的吸附特征[J]. 环境科学, 2017, 38(3): 1074-1083.
- [18] CUDENNEC Y, LECERF A. The transformation of Cu(OH)₂ into CuO, revisited[J]. Solid State Sciences, 2003, 5(11/12): 1471-1474.
- [19] ROSADO-MENDOZA M, OLIVA A I, et al. Preferential regions of growth of chemical bath deposited ZnO and Zn(OH)₂ thin films at room conditions[J]. Thin Solid Films, 2018, 645: 231-240.

(责任编辑: 曲娜)

Effect of typical heavy metal ions on phosphorus recovery from wastewater by crystallization of hydroxyapatite

XU Yuye, LI Xiang, DONG Yiran, LYU Xiwu*

School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China

*Corresponding author, E-mail: xiwulu@seu.edu.cn

Abstract The single and combined effects of three heavy metal ions (Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺) on phosphorus recovery from the simulated phosphorus-rich supernatant in municipal wastewater plant by crystallization of hydroxyapatite (HAP) were investigated. And Visual MINTEQ (Ver3.2) was applied for auxiliary analysis. The results indicated that Cu²⁺, Cd²⁺ or Zn²⁺ could inhibit HAP crystallization for phosphorus removal, and Zn²⁺ showed the strongest inhibition effect which fitted Monod inhibition model equation with the inhibition constant of 178.0 mg·L⁻¹. The HAP crystallization system could synergistically remove heavy metals, and the order of the removal rate was Cu²⁺>Cd²⁺>Zn²⁺. Joint addition of Cu²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ could strengthen the inhibition of phosphorus removal and weaken the removal effect of single heavy metal ion. SEM observation showed that the dosing of Cu²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ led to the loose surface of the products, while they had similar impacts on the morphology of the products. The simulation results of Visual MINTEQ confirmed that Cu²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ inhibited phosphorus removal by grabbing crystal ions of HAP and formed precipitate with heavy metal impurity, and the order of the impurity content was Cu²⁺>Cd²⁺>Zn²⁺. These results can provide reference for the practical application of HAP crystallization method in phosphorus recovery in urban sewage.

Keywords heavy metal; HAP; urban sewage; phosphorus recovery; Visual MINTEQ