

论述与研究

## 探究污泥厌氧消化系统中蓝铁矿生成的干扰因子

郝晓地<sup>1,2</sup>, 周健<sup>1,2</sup>, 王崇臣<sup>1,2</sup>

(1. 北京建筑大学 城市雨水系统与水环境省部共建教育部重点实验室, 北京 100044; 2. 北京建筑大学 中-荷未来污水处理研发中心, 北京 100044)

**摘要:** 在污泥厌氧消化系统可以生成蓝铁矿的试验验证的基础上,进一步通过外加干扰因子( $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、腐殖酸等)的方式,探究干扰因子对蓝铁矿生成的抑制作用(与 $\text{Fe}^{2+}$ 或 $\text{PO}_4^{3-}$ 形成竞争)。结果显示,消化污泥中的 $\text{Al}^{3+}$ 是抑制蓝铁矿生成的关键因子,而且不存在能缓解或者屏蔽 $\text{Al}^{3+}$ 抑制的阴离子。 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 虽然也会抑制蓝铁矿的生成,但污泥中 $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 的存在一定程度上可以缓解抑制作用。腐殖酸与 $\text{S}^{2-}$ 亦能抑制蓝铁矿的生成,但可以被 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 等金属离子所屏蔽。干扰因子对蓝铁矿生成的抑制程度顺序为: $\text{CO}_3^{2-} < \text{HA} < \text{S}^{2-} < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$ 。

**关键词:** 磷回收; 蓝铁矿; 剩余污泥; 厌氧消化; 干扰因子; 铝离子

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)23-0001-07

### Determination of Interference Factors of Vivianite Formation in Anaerobic Digestion of Excess Sludge

HAO Xiao-di<sup>1,2</sup>, ZHOU Jian<sup>1,2</sup>, WANG Chong-chen<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment <Ministry of Education>, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China; 2. Sino-Dutch R&D Centre for Future Wastewater Treatment Technologies, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

**Abstract:** Based on the experiments confirming vivianite possibly formed in anaerobic digestion of excess sludge, the inhibitory effects of interference factors (in competition with  $\text{Fe}^{2+}$  and/or  $\text{PO}_4^{3-}$ ) on formation of vivianite were further explored by introducing external interference factors ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ , humic acid, etc.). The results indicated that  $\text{Al}^{3+}$  was a key factor inhibiting formation of vivianite and that there were no anions alleviating or shielding  $\text{Al}^{3+}$ . Although  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  could also inhibit formation of vivianite,  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  could alleviate the inhibition to a certain extent. Humic acid and  $\text{S}^{2-}$  could inhibit the formation of vivianite as well, but the inhibition could be shielded by some metal ions like  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ . Eventually, the inhibiting degree of the interference factors on formation of vivianite was determined at  $\text{CO}_3^{2-} < \text{HA} < \text{S}^{2-} < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$ .

**Key words:** phosphorus recovery; vivianite; excess sludge; anaerobic digestion; interfer-

ence factor;  $\text{Al}^{3+}$

磷危机持续逼近导致从污水或动物粪尿中回收磷成为国际研究热点<sup>[1,2]</sup>。磷回收产物研究曾趋之若鹜于鸟粪石,但因其生成不易、且不是化肥工业特别看重的产物形式,所以工程应用一直未获太大进展<sup>[3,4]</sup>。相形之下,蓝铁矿 $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 在厌氧消化污泥中可能形成<sup>[5,6]</sup>而使得国际学界开始对其关注,因为其 $\text{P}_2\text{O}_5$ 折标量(28.3%)与鸟粪石(28.98%)相当。蓝铁矿单位质量(以P计)经济价值在所有可回收磷酸盐产物中最高,除可用作磷肥原料外,还可作为锂电池合成原料<sup>[7]</sup>,大颗粒、高纯度晶体亦具有很高的收藏价值。

研究表明,污泥厌氧消化环境与蓝铁矿在自然条件下的生成环境极为相似<sup>[8~12]</sup>,并有相应试验证实了厌氧消化系统确实可以生成蓝铁矿<sup>[5,6]</sup>。但是,剩余污泥中除含有有机物(COD)、磷酸盐( $\text{PO}_4^{3-}$ )及铁(主要为 $\text{Fe}^{3+}$ )外,其他杂质数量颇多,一些金属、非金属离子的存在有可能干扰或促进蓝铁矿生成,如图1所示。厌氧环境下, $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 等金属离子以及一些非金属离子( $\text{S}^{2-}$ 等)也能与 $\text{PO}_4^{3-}$ 或者 $\text{Fe}^{2+}$ 发生反应而生成难溶性的磷酸金属盐,势必会对蓝铁矿的生成产生抑制;同时, $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 等离子亦能与 $\text{Ca}^{2+}$ 等离子反应生成难溶的 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{CaCO}_3$ ,反而对抑制作用具有一定的解除效果。

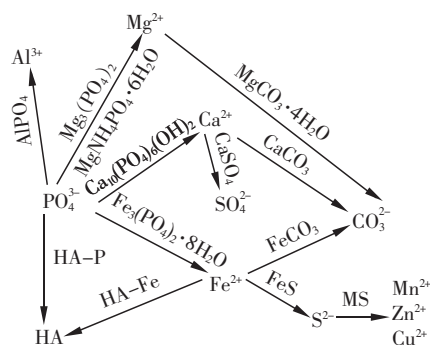


图1 厌氧环境中蓝铁矿与相关离子的作用关系

Fig. 1 Interaction between related ions and vivianite under anaerobic condition

鉴于此,需要对厌氧消化系统中干扰蓝铁矿生成因子进行试验研究。涉及干扰因子主要为 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、硫化物( $\text{S}^{2-}$ )以及腐殖酸(HA)等。笔者通过试验来确定这些干扰因子对蓝铁矿生成的抑

制程度,并提出相应的抑制解除技术思路与方案,从而为蓝铁矿回收提供必要的理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

为明晰各干扰因子对蓝铁矿生成的影响,采用人工培养且几乎不含腐殖酸、镁、铝等金属元素的剩余污泥作为厌氧消化底物;在添加外源铁(羟基铁)的同时,逐个引入不同干扰因子进行共消化试验,以探究各因子对蓝铁矿生成的抑制程度。活性污泥人工培养以及羟基铁制作同之前研究<sup>[12]</sup>。笔者重点研究 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 以及HA对蓝铁矿生成的影响。为避免其他离子对试验的影响,干扰因子溶液配制所用的金属盐均为氯化金属盐,非金属因子均选用钠盐。分别配制 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$ 与 $\text{Na}_2\text{S}$ 水溶液,浓度均为1 mol/L。腐殖酸采用称重后直接添加干物质。

### 1.2 分析方法

试验中的检测项目及分析方法见表1。因检测污泥中 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度时, $\text{Fe}^{2+}$ 在溶液中会与 $\text{CO}_3^{2-}$ 等生成亚铁化合物而无法直接检测出污泥中真实的 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度,所以,先用0.5 mol/L的HCl提取后,再采用邻菲罗啉法进行检测。

表1 检测项目与分析方法

Tab. 1 Analyzed subjects and methods

项 目	方 法	项 目	方 法
pH 值与 ORP	玻璃电极法	沼气产量	排水集气法
TS 与 VS	烘干灼烧法	$\text{CH}_4$ 含量	气相色谱
TP	钼酸铵分光光度法	VFAs	离子色谱
P 在污泥中分布	Hupfer 法	蓝铁矿晶体表征	XRD
$\text{Fe}^{2+}$ 浓度	邻菲罗啉法	其他金属离子浓度检测	ICP-OES

由于需要定量检测污泥中蓝铁矿合含量,所以,需对厌氧消化结束时的污泥进行磷分级提取。本试验中,采用Hupfer法对消化污泥进行分级提取,分类与检测方法同之前试验<sup>[12]</sup>。

### 1.3 试验方案

探究干扰因子对蓝铁矿生成的干扰作用及程度,需要事先确定一个合适的羟基铁投加浓度(300 mg/L),并在此基础上按照Fe与X( $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、

$\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{S}^{2-}$ )的不同比例(10:1、2:1、1:1)添加干扰因子(见表2)。在添加腐殖质影响试验中,因实际污泥中腐殖质含量较高(VSS的6%~20%)<sup>[13]</sup>,所以3组试验(HA1、HA2、HA3)的腐殖质添加浓度分别为5%、10%、20%。

表2 试验组与空白组的外源物投加量

Tab.2 Dosages of exogenous substances in tests and control groups

项 目	铁投加浓度/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Fe/X	X 投加浓度/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
空白	—	—	—
A	300	—	—
X1	300	10:1	30
X2	300	2:1	150
X3	300	1:1	300

采用批次试验,厌氧消化反应瓶(血清瓶)有效容积为500 mL,其中工作容积为400 mL;按照1:3(接种污泥与底物污泥体积比)接种污泥,并添加HCl或NaOH调节pH值至中性;随后用纯 $\text{N}_2$ 曝气5 min,以确保厌氧环境; $\text{N}_2$ 曝气后将血清瓶置于恒温振荡摇床( $T=35\text{ }^\circ\text{C}$ ,转速=160 r/min)上培养,周期为20 d。

试验中分别对TP、可提取 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度进行实时监测,以探究各类影响因子在厌氧消化过程中对P的去除效果以及 $\text{Fe}^{2+}$ 还原过程的影响。此外,对消化后污泥(干污泥粉末)进行XRD表征、化学剖析,以确定蓝铁矿含量,从而探究不同影响因子对蓝铁矿生成的影响程度。在定量确定蓝铁矿浓度的基础上,通过公式(1)计算出不同影响因子对蓝铁矿生成的抑制率。

$$\eta_{\text{Xi}} = \frac{C_A - C_{\text{Xi}}}{C_A} \times 100\% \quad (1)$$

式中  $\eta_{\text{Xi}}$ ——Xi组蓝铁矿产量抑制率( $i=1、2、3$ ),%

$C_A$ ——A组消化污泥中蓝铁矿浓度,mg/gDS

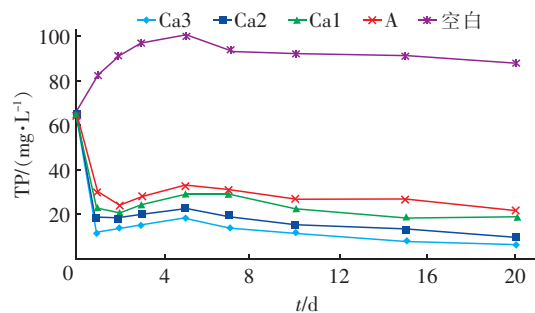
$C_{\text{Xi}}$ ——Xi组消化污泥中蓝铁矿浓度,mg/gDS

## 2 结果与讨论

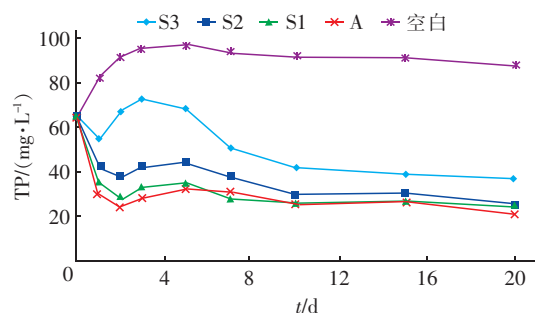
### 2.1 $\text{PO}_4^{3-}$ 浓度变化

图2显示了添加 $\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{S}^{2-}$ 对反应系统内TP的影响。宏观上,添加 $\text{Ca}^{2+}$ 后促进了磷的去除,且随 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度的增加系统内P浓度降低。 $\text{Ca}^{2+}$ 对P去除的促进作用归因于 $\text{Ca}^{2+}$ 本身是一种化学除磷

剂<sup>[14]</sup>,其与 $\text{PO}_4^{3-}$ 反应可生成难溶磷酸盐,如羟基磷灰石 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}, \text{HAP}]$ 和磷酸钙。 $\text{Ca}^{2+}$ 对系统中P的去除存在两种情况:① $\text{Ca}^{2+}$ 仅与蓝铁矿生成后剩余 $\text{PO}_4^{3-}$ 反应生成磷酸钙而不会抑制蓝铁矿生成;② $\text{Ca}^{2+}$ 与系统内全部 $\text{PO}_4^{3-}$ (包括蓝铁矿中磷)反应,从而抑制蓝铁矿生成。具体情况需要结合试验结果进行分析。



a.  $\text{Ca}^{2+}$ 的影响



b.  $\text{S}^{2-}$ 的影响

图2 添加 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{S}^{2-}$ 对TP的影响

Fig.2 Effect of adding  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{S}^{2-}$  on TP

添加 $\text{S}^{2-}$ 对系统中P去除效果的影响刚好与 $\text{Ca}^{2+}$ 等金属离子相反, $\text{S}^{2-}$ 降低了系统对P的去除效率,而且 $\text{S}^{2-}$ 添加浓度越高则消化系统的除磷效果越差,这是因为 $\text{S}^{2-}$ 与 $\text{Fe}^{2+}$ 会生成难溶性的硫化亚铁( $\text{FeS}$ )以及黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )<sup>[15-17]</sup>。 $\text{Mg}^{2+}$ 与 $\text{Al}^{3+}$ 作为影响因子对系统除磷的影响与 $\text{Ca}^{2+}$ 类似,均表现为可促进系统对P的去除,因为 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 也是化学除磷剂<sup>[18]</sup>,亦能与 $\text{PO}_4^{3-}$ 反应生成难溶性的磷酸镁和磷酸铝。腐殖酸(HA)对系统中P的去除并无显著影响。

### 2.2 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度变化

图3显示了添加 $\text{Ca}^{2+}$ 后消化系统内 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度的变化情况。添加 $\text{Ca}^{2+}$ 并没有对 $\text{Fe}^{3+}$ 的最终还原能力造成影响,反应至周期一半时(第10天)各测试瓶中的 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度均可以达到几乎与 $\text{Fe}^{3+}$ 一致的

投加浓度(300 mg/L),说明添加的  $\text{Fe}^{3+}$  在异化金属还原菌(DMRB)的作用下全部被还原为  $\text{Fe}^{2+}$ 。然而,在反应初期, $\text{Ca}^{2+}$  对铁的还原速率还是存在一定程度的抑制作用,而且随着  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的增加而增强。这种微弱的抑制作用主要是因为  $\text{Ca}^{2+}$  水解后具有一定的絮凝效果,絮凝作用在一定程度上会阻碍 DMRB 与羟基铁颗粒之间接触,造成  $\text{Fe}^{3+}$  还原出现滞后现象。

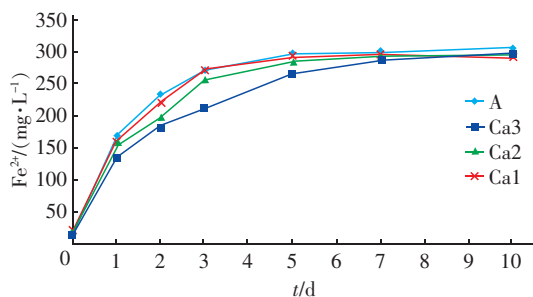


图3 反应过程可提取  $\text{Fe}^{2+}$  浓度变化情况

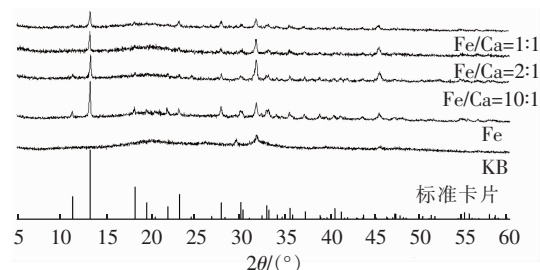
Fig. 3 Variation of  $\text{Fe}^{2+}$  concentration extracted from tests

添加  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{S}^{2-}$  对系统内  $\text{Fe}^{2+}$  的影响类似于  $\text{Ca}^{2+}$ ,不同的是  $\text{S}^{2-}$  的生物毒性会抑制 DMRB 还原菌生物活性,进而抑制  $\text{Fe}^{3+}$  的还原过程。添加  $\text{Mg}^{2+}$  对  $\text{Fe}^{3+}$  的还原过程则完全没有影响。

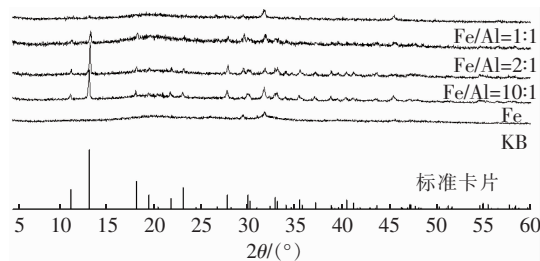
添加腐殖酸(HA)表现为增加系统中  $\text{Fe}^{3+}$  的还原速率,促进效果随着 HA 投量的增加而变得明显。HA 对  $\text{Fe}^{3+}$  还原过程的促进作用可能主要与腐殖酸本身的性质有关。相关研究表明,腐殖酸可以在 DMRB 菌还原  $\text{Fe}^{3+}$  过程中充当电子供体,从而加速还原过程<sup>[19]</sup>。

### 2.3 污泥 XRD 表征

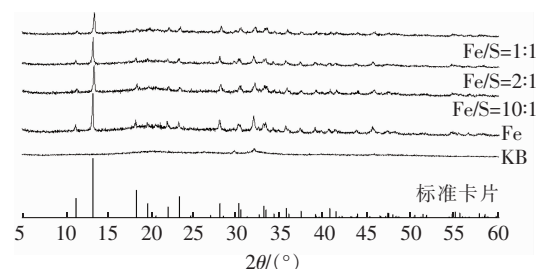
对各影响因子试验的消化污泥进行 XRD 表征,并将获得的 X 射线衍射图谱与蓝铁矿晶体标准 PDF 卡片 #97-003-645 进行比对,结果如图 4 所示。其中,添加  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Mg}^{2+}$  后消化污泥的 XRD 表征结果类似,故只显示  $\text{Ca}^{2+}$  的 XRD 表征及对比。 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{S}^{2-}$  与 HA 作为影响因子添加至反应系统时,消化污泥中基本都出现了蓝铁矿晶体( $\text{Fe}:\text{Al}=1:1$  时除外)。按 XRD 半定量规则,在多相混合物中某种特定晶相含量(质量分数)越高,则该晶相在特定角度上的衍射强度也越高。图 4 显示,在  $13.2^\circ$  衍射角度上各试验组的衍射强度存在着明显差异,说明不同比例干扰因子下蓝铁矿含量不同,即干扰因子对蓝铁矿的生成产生了抑制。



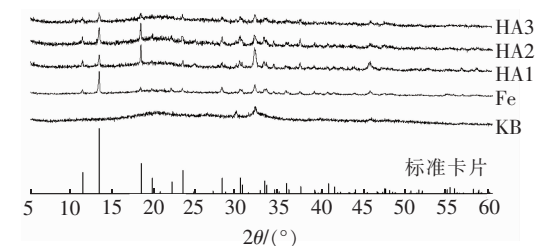
a. 投加  $\text{Ca}^{2+}$



b. 投加  $\text{Al}^{3+}$



c. 投加  $\text{S}^{2-}$



d. 投加 HA

图4 投加不同物质后消化污泥的 XRD 表征结果

Fig. 4 XRD results of digested sludge after adding different substances

### 2.4 产物化学剖析

#### 2.4.1 $\text{Ca}^{2+}$ 抑制影响

图 5 显示了添加  $\text{Ca}^{2+}$  后消化污泥中形成的磷化合物分布。 $\text{HNO}_3$  提取 P 在污泥中含量不是很高,但比较稳定,占比在 11%~16% 之间。这部分 P 含量与羟基铁的添加以及  $\text{Ca}^{2+}$  介入无关,故不对这部分 P 含量作更多的分析。 $\text{NaOH}$  提取 P 主要包括  $\text{Fe}-\text{P}$ 、 $\text{Al}-\text{P}$  及有机-P。因消化底泥为试验培养



的不含 Al、Fe 元素的活性污泥,所以,空白组污泥中 NaOH 提取 P 仅为有机-P,试验组的 NaOH 提取磷则包含有机-P 和蓝铁矿(Fe-P)。图 5(a)显示,空白组中有机-P 为 0.78 mg/gDS;利用差值法以及蓝铁矿摩尔质量(501.47 g/mol)可以计算出试验组 A 及 Ca1~Ca3 中蓝铁矿的生成量分别为 159.9、136.7、134.8、103.8 mg/gDS,呈下降趋势。与此同时,污泥中的 Ca-P 浓度升高,表明  $\text{Ca}^{2+}$  介入后对蓝铁矿的生成产生了抑制,抑制率分别为 23.1%、25.1% 和 56.1%,与 XRD 半定量分析结果吻合。 $\text{Ca}^{2+}$  干扰蓝铁矿生成主要是因为羟基磷灰石( $K_{\text{sp}} = 10^{-59}$ , 25 °C)比蓝铁矿( $K_{\text{sp}} = 10^{-36}$ , 25 °C)<sup>[9]</sup> 更难溶解。

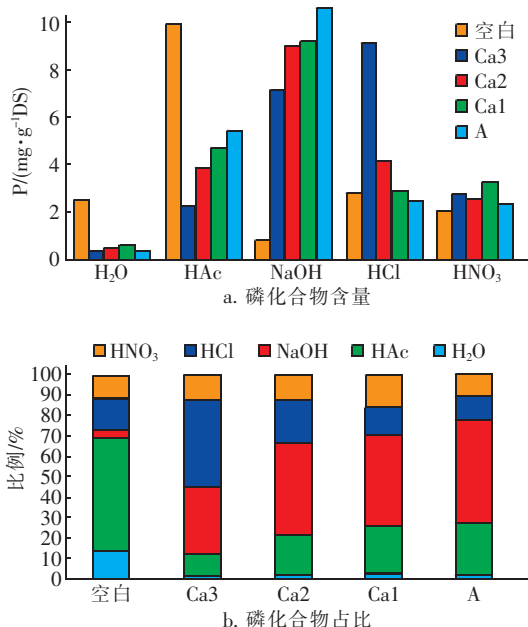


图5  $\text{Ca}^{2+}$  干扰下消化污泥中磷化合物分布及占比

Fig. 5 Distribution and proportion of P-compounds formed of digested sludge under influence of  $\text{Ca}^{2+}$

污泥厌氧消化系统中往往还会含有大量  $\text{CO}_3^{2-}$  以及  $\text{SO}_4^{2-}$ , 分别会与  $\text{Ca}^{2+}$  发生反应而生成难溶的  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CaSO}_4$ 。  $\text{CO}_3^{2-}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  能在一定程度上缓解  $\text{Ca}^{2+}$  对蓝铁矿生成的抑制,但因溶解度之间明显差异而不能彻底屏蔽这种抑制。其实,实际市政剩余污泥中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度并不是很高,尤其在我国南方地区(2.9~4.2 mg/gDS);即使是北京检测出的污泥中  $\text{Ca}^{2+}$  含量也不是很高,检测值为 16~24 mg/gDS (TS = 20~30 g/L)。因此,在实际剩余污泥中  $\text{Ca}^{2+}$  对蓝铁矿生成的抑制程度不会很大。

## 2.4.2 其他因素抑制影响

试验虽测试了多种干扰因子影响蓝铁矿生成,但均采用相同试验/分析方法, $\text{Ca}^{2+}$  之外的其他干扰因子影响见表 3。 $\text{Mg}^{2+}$  对磷化合物种类的影响与  $\text{Ca}^{2+}$  类似,但抑制程度较  $\text{Ca}^{2+}$  要弱,主要还是因为各自形成的磷酸盐产物在溶解度上的差别。 $\text{Mg}^{2+}$  能与  $\text{PO}_4^{3-}$  反应生成磷酸镁(25 °C,  $K_{\text{sp}} = 10^{-24}$ )以及在  $\text{NH}_4^+$  参与下生成鸟粪石(MAP, 25 °C,  $K_{\text{sp}} = 10^{-12.6}$ )<sup>[20]</sup>;鸟粪石的生成对 pH 值条件要求较高,中性条件下虽可生成纯鸟粪石,但生成速率极低<sup>[4]</sup>。因此, $\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{PO}_4^{3-}$  反应的主要产物应该是磷酸镁。因为存在  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} > \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  的溶解度顺序,所以,蓝铁矿应优先于磷酸镁生成,这就是  $\text{Mg}^{2+}$  对蓝铁矿生成抑制低于  $\text{Ca}^{2+}$  的原因。

表3 其他干扰因子对蓝铁矿生成的抑制率

Tab. 3 Percentage of other factors inhibiting vivianite formation

组别	比例	抑制率/%	组别	比例	抑制率/%
Mg1	10 : 1	9.4	S1	10 : 1	2.1
Mg2	2 : 1	16.6	S2	2 : 1	6.1
Mg3	1 : 1	18.7	S3	1 : 1	14.2
Al1	10 : 1	9.4	HA1	5%	0.2
Al2	2 : 1	25.3	HA2	10%	4.8
Al3	1 : 1	100	HA3	20%	8.9

此外,在污泥厌氧消化系统中还会存在  $\text{CO}_3^{2-}$  与  $\text{Mg}^{2+}$  反应生成难溶  $\text{MgCO}_3$  ( $K_{\text{sp}} = 10^{-6}$ , 25 °C),一定程度上可解除  $\text{Mg}^{2+}$  对蓝铁矿生成的抑制。研究表明,剩余污泥中  $\text{Mg}^{2+}$  浓度较低,范围为 2.7~6.6 mg/gDS;对北京某污水处理厂剩余污泥的实测结果显示,  $\text{Mg} = 33 \sim 72$  mg/L,  $\text{Fe} = 400 \sim 450$  mg/L (TS = 21.4 g/L)。因此,实际剩余污泥的 Fe/Mg 在 8 : 1~12 : 1 之间。消化污泥生成蓝铁矿需外加铁源,将导致  $\text{Fe}/\text{Mg} > 10 : 1$ ,这会使  $\text{Mg}^{2+}$  对蓝铁矿生成的干扰降至最低程度。

表 3 数据显示,在相同添加浓度条件下,  $\text{Al}^{3+}$  对蓝铁矿生成的抑制程度最大,  $\text{Fe}/\text{Al}$  为 1 : 1 时对蓝铁矿生成抑制率达 100%。铝盐因具有较好絮凝效果以及较高除磷效率而被广泛用于给水和污水处理。对北京某大型污水处理厂剩余污泥进行检测后发现,总铝为 1 485~1 584 mg/L,总铁为 400~450 mg/L (TS = 25.35 g/L),  $\text{Fe}/\text{Al} = 0.28$ ,表明高铝含

量会严重干扰蓝铁矿生成。本试验中,磷酸铝分级提取时也会同时被 NaOH 所提取,故化学剖析不能得出相应蓝铁矿含量。因此,当  $\text{Al}^{3+}$  为主要干扰因子时,定量蓝铁矿生成应该采用 XRD 定量物相分析中的直接对比法。

硫化物对蓝铁矿生成的抑制作用是可以被解除的,加入过量铁盐即可屏蔽  $\text{S}^{2-}$  的干扰。加入过量铁盐不仅能生成较多的蓝铁矿,同时还可以抑制  $\text{H}_2\text{S}$  产生,一举两得。此外,实际市政污泥中常含有  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等金属离子,它们会与  $\text{S}^{2-}$  生成难溶的  $\text{CuS}$  ( $K_{\text{sp}} = 10^{-36}$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ )、 $\text{MnS}$  ( $K_{\text{sp}} = 10^{-13}$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) 和  $\text{ZnS}$  ( $K_{\text{sp}} = 10^{-23}$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) 等硫化金属盐。所以,剩余污泥中其他金属离子的存在可削弱  $\text{S}^{2-}$  对蓝铁矿生成的干扰。

HA 对  $\text{Fe}^{2+}$  的吸附络合可阻碍  $\text{PO}_4^{3-}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  反应,抑制蓝铁矿生成。因 HA-Fe 之间作用是吸附络合,所以,这种结合强度弱于  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{PO}_4^{3-}$  之间的化学键,导致 HA 的抑制作用十分有限。

### 3 结论

① 污泥中  $\text{Al}^{3+}$  的存在会严重抑制蓝铁矿生成,且随  $\text{Al}^{3+}$  含量增加而加重抑制程度。厌氧消化系统中不存在能缓解或者屏蔽  $\text{Al}^{3+}$  抑制蓝铁矿生成的阴离子。在水处理工程实践中,铝盐为常用絮凝剂/除磷剂,因此  $\text{Al}^{3+}$  可能成为抑制蓝铁矿生成的关键干扰因子。

②  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Mg}^{2+}$  会抑制蓝铁矿生成,亦随含量增加而加大抑制程度。厌氧消化系统中存在的  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  一定程度上可缓解这种抑制,但不能完全解除  $\text{Ca}^{2+}$  对蓝铁矿生成的抑制。现实中,污水中的  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Mg}^{2+}$  含量即使在以地下水为给水源的情况下也难达到对蓝铁矿生成的抑制浓度。

③ 腐殖酸与  $\text{S}^{2-}$  虽然也会抑制蓝铁矿生成,但这种抑制可以被金属离子 ( $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等) 所屏蔽。

④ 各干扰因子对蓝铁矿生成的抑制程度顺序为:  $\text{CO}_3^{2-} < \text{HA} < \text{S}^{2-} < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$ 。

### 参考文献:

[1] 郝晓地. 可持续污水-废物处理技术[M]. 北京:中国建筑工业出版社,2006.  
Hao Xiaodi. Sustainable Treatment Technologies of Wastewater-Wastes[M]. Beijing: China Architecture &

Building Press,2006(in Chinese).

- [2] 郝晓地,王崇臣,金文标. 磷危机概观与磷回收技术[M]. 北京:高等教育出版社,2011.  
Hao Xiaodi, Wang Chongchen, Jin Wenbiao. Overview of Phosphorus Crisis and Technologies of Its Recovery [M]. Beijing: Higher Education Press, 2011 (in Chinese).
- [3] Hao X D, Wang C C, van Loosdrecht M C M, et al. Looking beyond struvite for P-recovery [J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(10): 4965-4966.
- [4] Wang C C, Hao X D, Guo G S, et al. Formation of pure struvite at neutral pH by electrochemical deposition [J]. Chem Eng J, 2010, 159(1/3): 280-283.
- [5] Wilfert P, Mandalidis A, Dugulan A I, et al. Vivianite as an important iron phosphate precipitate in sewage treatment plants [J]. Water Res, 2016, 104: 449-460.
- [6] Wilfert P, Kumar P S, Korving L, et al. The relevance of phosphorus and iron chemistry to the recovery of phosphorus from wastewater: A review [J]. Environ Sci Technol, 2015, 49(16): 9400-9414.
- [7] 杨艳飞. 磷酸亚铁和磷酸亚铁锂制备工艺及其性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2012.  
Yang Yanfei. Study on the Technology for Synthesis Ferrous Phosphate and Lithium Iron Phosphate and on Their Electrochemical Properties [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2012 (in Chinese).
- [8] Rothe M, Kleeberg A, Hupfer M. The occurrence, identification and environmental relevance of vivianite in waterlogged soils and aquatic sediments [J]. Earth Science Reviews, 2016, 158: 51-64.
- [9] Roussel J. Metal Behavior in Anaerobic Sludge Digesters Supplemented with Trace Nutrients [D]. Birmingham: University of Birmingham, 2012.
- [10] Rothe M, Frederichs T, Eder M, et al. Evidence for vivianite formation and its contribution to long-term phosphorus retention in a recent lake sediment: a novel analytical approach [J]. Biogeosciences, 2014, 11(5): 5169-5180.
- [11] Egger M, Jilbert T, Behrends T, et al. Vivianite is a major sink for phosphorus in methanogenic coastal surface sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 169: 217-235.
- [12] 郝晓地,周健,王崇臣. 蓝铁矿形成于污泥厌氧消化系统的验证与分析 [J]. 中国给水排水, 2018, 34(13): 7-13.  
Hao Xiaodi, Zhou Jian, Wang Chongchen. Vivianite

- formed in anaerobic digestion: verification and analysis [J]. *China Water & Wastewater*, 2018, 34(13): 7-13 (in Chinese).
- [13] 郝晓地,唐兴,曹亚莉. 腐殖酸对污泥厌氧消化的影响及其屏蔽方法[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(2): 407-418.
- Hao Xiaodi, Tang Xing, Cao Yali. Effects of humic substances on anaerobic digestion of excess sludge and their blocked approaches[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(2): 407-418 (in Chinese).
- [14] Berg U, Donnert D, Weidler P G, *et al.* Phosphorus removal and recovery from wastewater by tobermorite-seeded crystallization of calcium phosphate[J]. *Water Sci Technol*, 2006, 53(3): 131-138.
- [15] Yekta S S, Bo H S, Björn A, *et al.* Thermodynamic modeling of iron and trace metal solubility and speciation under sulfidic and ferruginous conditions in full scale continuous stirred tank biogas reactors[J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 47(8): 61-73.
- [16] Gächter R, Müller B. Why the phosphorus retention of lakes does not necessarily depend on the oxygen supply to their sediment surface[J]. *Limnology & Oceanography*, 2003, 48(2): 929-933.
- [17] 戴前进,李艺,方先金. 污泥中硫浓度与产气中硫化氢含量的相关性探讨[J]. *中国给水排水*, 2008, 24(2): 36-39.
- Dai Qianjin, Li Yi, Fang Xianjin. Correlation between sulphur concentration in sludge and hydrogen sulfide content in gas production [J]. *China Water & Wastewater*, 2008, 24(2): 36-39 (in Chinese).
- [18] 郝晓地,方晓敏,李天宇,等. 污水处理厂升级改造中的认识误区[J]. *中国给水排水*, 2018, 34(4): 10-15.
- Hao Xiaodi, Fang Xiaomin, Li Tianyu, *et al.* Misunderstandings on upgrading wastewater treatment plants[J]. *China Water & Wastewater*, 2018, 34(4): 10-15 (in Chinese).
- [19] Schwertmann U, Wagner F, Knicker H. Ferrihydrite-humic associations: magnetic hyperfine interactions [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2005, 69(4): 1009-1015.
- [20] Hanhoun M, Montastruc L, Azzaro-Pantel C, *et al.* Temperature impact assessment on struvite solubility product: A thermodynamic modeling approach [J]. *Chem Eng J*, 2011, 167(1): 50-58.



作者简介:郝晓地(1960- ),男,山西柳林人,博士,教授,主要研究方向为污水生物脱氮除磷技术、污水处理数学模拟技术、可持续环境生物技术。

E-mail: haoxiaodi@bucea.edu.cn

收稿日期:2018-09-09

## · 信息 ·

### 《南方居民住宅区供水系统抗寒防冻技术导则》在深圳召开第3次研讨会

2018年11月6日,由中国城镇供排水协会县镇工作委员会主持制定的《南方居民住宅区供水系统抗寒防冻技术导则》,在深圳市召开了第3次专题研讨会。此次研讨会是在前两次会议的基础上对有关文稿进行最后的修订完善。研讨会首先由城市水资源开发利用(南方)国家工程研究中心舒诗湖博士进行主旨发言,他对导则名称的确定进行了说明,同时结合前两次会议提出的修改建议,逐条进行汇总说明。与会专家和厂家代表对修改后的文稿给予了高度认可,同时也发表了对个别条款的意见。

该导则在总体框架上,体现了应对抗寒防冻难题的全过程管理和全员参与的解决思路,通过技术标准的提升,从硬件着手采取措施,提高设施和设备抗寒防冻能力,最终提高居民小区供水管道和附属设施的安全可靠性。

(邯郸市自来水公司 张润平供稿)