

以鸟粪石形式从剩余污泥中回收氮和磷

沈春花, 曾庆玲, 李飞, 周真明, 邓知雨, 何强

(华侨大学 土木工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 以鸟粪石形式从固体废弃物——剩余污泥中回收氮磷, 探讨 pH 值和发酵时间对污泥发酵溶出氮和磷的影响, 以及 Mg 和 P 摩尔比对回收磷的影响. 结果表明: 在强酸或强碱条件下, 溶出的氮、磷的质量浓度较高, 而且随着发酵时间延长, 发酵液中氨氮与正磷酸盐质量浓度增加, 其最佳发酵时间为 2 d. 此外, 随着投加镁的增加, 氮磷回收率增加, 当发酵液中 Mg 和 P 的摩尔比为 1.2 : 1 时, 磷的回收率最高. 对回收产物进行组分分析、电镜扫描与 X 射线衍射分析, 证明沉淀主要成分为鸟粪石.

关键词: 污泥; 厌氧发酵; 氨氮; 正磷酸盐; 鸟粪石

中图分类号: X 703

文献标志码: A

氮和磷是引起水体富营养化的主要因素, 而水体富营养化已严重威胁到饮用水的安全问题^[1]. 为了减轻或避免水体富营养化的发生, 就要求对污水进行脱氮除磷. 目前城市污水处理大都采用活性污泥法脱氮除磷, 但它的一个最大的弊端就是会产生大量剩余污泥^[2]. 剩余污泥的处置一直以来都难以达到满意的效果. 污水脱氮除磷工艺对磷的去除是将磷从污水中转移到剩余污泥中, 虽然对污水中的磷有较好的去除效果, 但磷随剩余污泥一起处置造成了很大的资源浪费, 不符合目前污泥处理处置的减量化、资源化与无害化原则. 鸟粪石结晶沉淀法可以回收剩余污泥中的磷, 实现污泥资源化处理, 且其操作简单、容易控制、反应周期短、运行费用低廉、适应范围广, 符合经济、高效、低耗的可持续发展方向, 具有广阔的应用前景^[3-4]. 在剩余污泥发酵液中加入镁, 以鸟粪石(磷酸铵镁)^[5]形式回收磷的方法不仅可以减少剩余污泥的产量, 而且还能对其进行资源化利用, 回收后将得到一种高效缓释肥, 最终实现变废为宝的目的^[6]. 本文以鸟粪石形式从固体废弃物——剩余污泥中回收氮磷, 并对回收产物性质进行测定.

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

剩余污泥取自华侨大学厦门校区污水处理站. 氯化铵(NH_4Cl)、磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)等(上海国药集团化学试剂有限公司), 均为分析纯.

1.2 污泥发酵和最佳发酵条件确定

将污泥沉淀, 弃上清液, 浓缩沉淀后的污泥质量浓度约为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 然后, 将浓缩污泥分为 4 组, 分别放入 4 个玻璃烧杯中, 每组约 1.5 L, 调节 pH 值, 密封烧杯, 用磁力搅拌机不断搅拌进行厌氧发酵. 发酵时间为 5 d, 期间每天定时调整 pH 值, 以保证 pH 值不随发酵时间发生大幅度的变化. 每天取定量污泥, 于 $4\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 5 min, 取上清液, 测定污泥发酵液中氨氮与正磷酸盐的质量浓度(氨氮与正磷酸盐在下文中分别简称为氮与磷).

根据前期实验结果, 从经济节能角度考虑, 重新取华侨大学污水处理站污泥, 浓缩后分为 2 组, 分别调整 pH 值至 4 和 10, 厌氧发酵. 发酵过程中重新调整 pH 值一次, 发酵 2 d, 同上法测定污泥发酵液中氨氮与正磷酸盐的质量浓度, 以确定污泥发酵的最佳发酵条件.

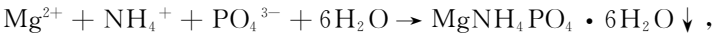
收稿日期: 2012-10-25

通信作者: 曾庆玲(1975-), 女, 副研究员, 主要从事污水处理与资源化技术的研究. E-mail: zerozql@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51208215, 51108197); 福建省自然科学基金资助项目(2011J01318, 2011J05135); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(11QZR08, 11QZR07)

1.3 鸟粪石反应

为了同时回收剩余污泥中的氮和磷,先将剩余污泥发酵溶出氮磷,然后投加镁到发酵液中,以鸟粪石形式回收污泥中的氮磷.以鸟粪石形式回收磷的基本原理^[6],是在剩余污泥发酵液中加入镁,发生反应为



所得沉淀即为鸟粪石(磷酸铵镁).

当发酵液中氮与磷摩尔比($n(\text{N}) : n(\text{P})$)大于 1 时,根据发酵液中磷的浓度投加 MgCl_2 溶液于发酵液中,调节 pH 值至 10 左右,搅拌反应 5 min.反应结束后静置 10 min,离心,取上清液测定氮、磷、镁的残余质量浓度.收集沉淀,用于组分与性质分析.

1.4 分析方法

将收集的沉淀用蒸馏水清洗 2~3 次,沉淀产物在 40 ℃ 恒温干燥箱内加热 48 h 以上至沉淀物干燥,称取沉淀物的质量;然后,将沉淀物溶于稀盐酸中,定容于 100 mL 容量瓶.根据需要,取容量瓶中的溶液稀释不同的倍数,测出沉淀物中氮、磷、镁的质量浓度,即为反应生成的沉淀物中其对应的质量浓度.纯鸟粪石中 N,P,Mg 的理论质量浓度参考文献^[7].

采用电镜扫描(SEM)和 X 射线衍射(XRD)对反应产物进行性质分析.氨氮和磷的分析方法参考文献^[8];镁离子的质量浓度测定参考文献^[9].

2 实验结果与讨论

2.1 不同发酵条件下污泥发酵结果

不同发酵液 pH 值、不同发酵时间下,污泥厌氧发酵过程中溶出的氨氮与正磷酸盐的质量浓度变化,如图 1~2 所示.

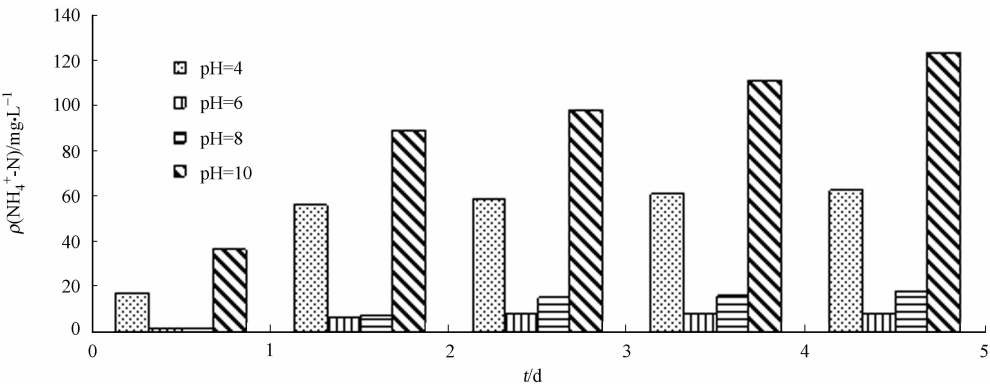


图 1 不同 pH 值污泥厌氧发酵的溶出氨氮质量浓度

Fig. 1 Concentrations of ammonia-nitrogen of sludge anaerobic fermentation at different pH value

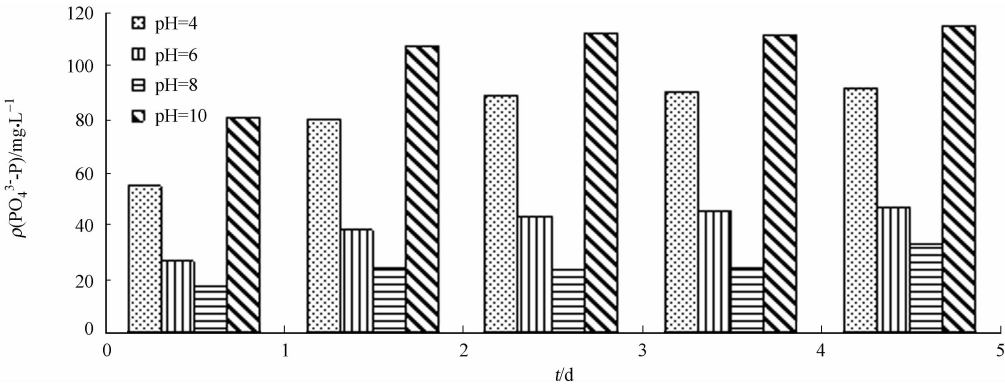


图 2 不同 pH 值污泥厌氧发酵的溶出磷质量浓度

Fig. 2 Concentrations of phosphorus of sludge anaerobic fermentation at different pH value

由图 1 可知:随着发酵时间延长,不同 pH 值条件下,污泥中溶出的氨氮质量浓度呈现相似的规律,即随发酵时间的增加剩余污泥中溶出的氨氮质量浓度也随之增加.但是,在较强的酸性(pH=4)与碱性(pH=10)条件下,污泥中溶出的氨氮质量浓度比弱酸(pH=6)与弱碱(pH=8)条件下多出很多倍.发酵 1~5 d,pH 值分别为 4,6,8 与 10,发酵液中氨氮质量浓度分别为 16~62,1.5~8.2,1.5~18,36~123 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.说明在接近中性的条件下,剩余污泥发酵溶出的氨氮质量浓度很低,要回收污泥中的氨氮,需要在强酸或强碱条件下将剩余污泥进行厌氧发酵;在 pH=10 的条件下发酵,污泥中溶出的氨氮质量浓度最高,说明加碱调高 pH 值可有效促进氨氮的释出^[10].从发酵时间看,pH 值为 4,10,发酵 2 d 溶出的氨氮质量浓度是发酵 5 d 溶出氨氮质量浓度的 90% 以上.

由图 2 可知:不同 pH 值条件下发酵不同时间,污泥中溶出的磷的质量浓度变化与氨氮质量浓度变化呈现相似的规律,即其质量浓度都是随着时间延长而增加.在强酸或强碱条件下比在弱酸或弱碱条件下溶出的磷质量浓度高很多.发酵 1~5 d,pH 值分别为 4,6,8 与 10,发酵液中磷质量浓度分别为 54~91,26~46,17~32,80~114 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.发酵 2 d 后,发酵液中磷的质量浓度无显著增加.结果表明:剩余污泥在碱性条件下厌氧发酵溶出的氨氮与磷质量浓度较高.刘爽等^[10]的研究也表明:污泥厌氧发酵时碱性条件下正磷酸盐的释出量大于酸性条件.究其原因可能是由于过碱的环境(pH=10)使菌体表面蛋白变性,微生物的细胞受到破坏,造成了部分细胞壁细胞膜的溶解,使胞内氮磷等物质被释放出来.

由于发酵过程中一直搅拌需要耗能,而且每天需要调节 pH 值,由图 1~2 可知:发酵 2~5 d,氮磷质量浓度均无大幅度增加,故从节约能源的角度考虑,最佳发酵时间为 2 d.

2.2 最佳发酵条件污泥发酵情况

由图 1~2 可知:剩余污泥在 pH 值为 4 和 10 条件下,厌氧发酵溶出的氮磷的质量浓度较高.因此,调节剩余污泥 pH 值为 4,10,厌氧发酵 2 d,测定污泥发酵液中的氨氮与正磷酸盐质量浓度.结果表明:当 pH 值为 4 时,氨氮与正磷酸盐质量浓度分别为 61,88 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,氮与磷摩尔比为 1.53 : 1;当 pH 值为 10 时,氨氮与正磷酸盐质量浓度分别为 81,110 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,氮与磷摩尔比为 1.63 : 1.两组实验结果都说明,剩余污泥厌氧发酵溶出的氨氮摩尔浓度比磷摩尔浓度大 50% 以上.

从实验现象来看,pH 值为 4 实验组的上清液呈微黄色,pH 值为 10 实验组的上清液呈棕黄色,并且发酵过程中两个对照组都有恶臭产生,碱性条件下臭味更复杂.分析可知:pH 值为 10 时剩余污泥厌氧发酵更彻底.由于污泥发酵过程中除了溶出氮磷,还溶出了有机酸、蛋白质、糖类物质,恶臭主要来自于多种有机酸类等物质^[11].

2.3 以鸟粪石形式回收发酵液中的氮磷

以鸟粪石形式同时回收氮磷,理论上鸟粪石组分的氮、磷和镁的摩尔比($n(\text{N}) : n(\text{P}) : n(\text{Mg})$)为 1 : 1 : 1,剩余污泥发酵液中氮与磷摩尔比大于 1.5 : 1,相对于磷而言,氨氮质量浓度过量.因此,考虑在不同 pH 值条件下,镁与磷摩尔比对发酵液中磷的回收率与残余质量浓度的影响,如图 3 所示.

由图 3 可知:随着投加 Mg 的增加,发酵液中磷的质量浓度呈减小的趋势;相反,磷的回收率随着镁

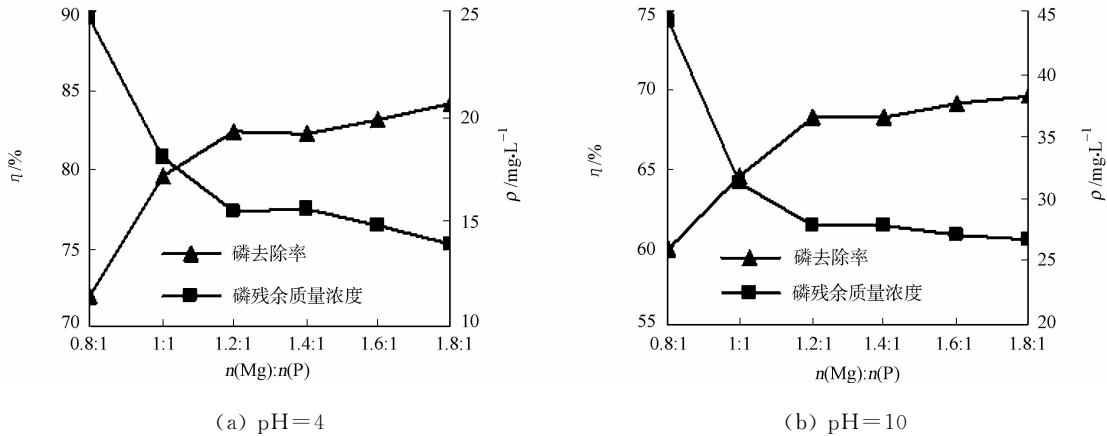


图 3 不同镁与磷摩尔比对发酵液中磷的回收率及其残余浓度的影响

Fig. 3 Effect of the molar ratio of $n(\text{Mg}) : n(\text{P})$ on the phosphorus removal rate and its residual concentration

与磷摩尔比增加呈增加的趋势. 当镁与磷摩尔比从 0.8 : 1 增加到 1.8 : 1, pH 值为 4 时, 发酵液中磷的回收率由 72% 增加到 84%; 而 pH 值为 10 时, 发酵液中磷的回收率由 60% 增加到 70%. 由图 3 还可知: 当镁与磷摩尔比增加到 1.2 : 1, 磷的回收率较高, 再继续增加镁的投加量, 磷的回收率无明显增加.

显然, 当发酵 pH 值为 4 时, 发酵液中磷的回收率高于 pH 值为 10 发酵时的回收率, 其原因可能是由于 pH 值为 10 时, 剩余污泥厌氧发酵更彻底, 污泥发酵过程中溶出了大量的复杂有机物质, 影响了磷的回收率. 至于剩余污泥发酵中溶出哪些有机物质的种类与质量浓度, 将在进一步的实验中研究.

实验中加入过量的镁, 是因为鸟粪石沉淀在碱性条件下形成, 碱性条件下磷和氢氧根会生成沉淀, 消耗部分镁. 由于氮只是参与鸟粪石的形成反应, 在氮与磷摩尔比大于 1 的条件下, 氮的质量浓度足够, 所以其对回收磷无明显影响, 本研究只是考虑镁质量浓度对回收磷的影响.

2.4 沉淀的组分测定

将沉淀物干燥后进行组分分析, 其结果如表 1 所示. 表 1 中: w_{th} , w_m 分别为质量分数的理论值和实测值. 由表 1 可知: 沉淀物的组成与鸟粪石的组成非常接近, 其中 Mg 和 P 的质量浓度比理论值略高, 这说明沉淀物中除了鸟粪石外, 还有微量的其他副反应发生, 生成了其他的沉淀, 如 $Mg(OH)_2$ 或 $Mg_3(PO_4)_2$ 等. Pastor 等^[12]的研究也表明: 鸟粪石结晶沉淀法中产物的主要成分是鸟粪石.

反应后的沉淀物经过干燥, 分别采用电镜扫描(SEM)观察其结晶状态和 X 射线衍射仪对其进行连续扫描, 结果如图 4, 5 所示. 由图 4 可知: 沉淀物为明显的斜方结构, 排列较为规则, 结构紧密, 符合鸟粪石晶形的沉淀特性. 由图 5 可知: 沉淀物(谱线 a)的 XRD 图谱与磷酸铵镁(谱线 b)的特征衍射图谱吻合. 电镜扫描结果也显示了沉淀为晶体状结构, 沉淀物的组分分析也表明沉淀物组分与磷酸铵镁几乎一致, 由此证明沉淀物为晶体状磷酸铵镁(鸟粪石晶体).

表 1 结晶沉淀物组分分析

Tab. 1 Component analysis of the precipitate

组分	MgO	P ₂ O ₅	N
$w_{th}/\%$	16.3	28.6	5.7
$w_m/\%$	17.4	29.9	5.2

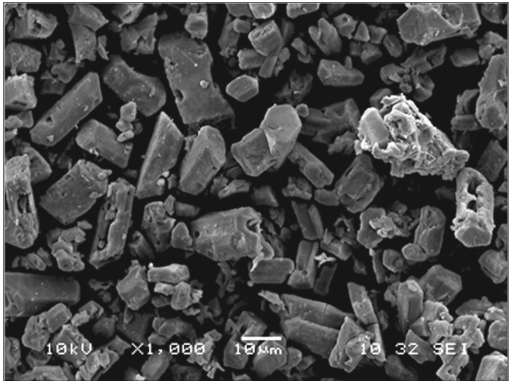


图 4 沉淀物的电镜扫描图

Fig. 4 SEM photography of the precipitate

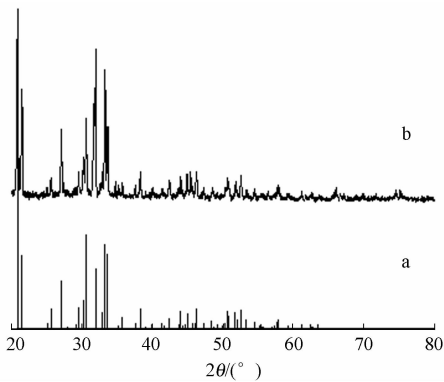


图 5 沉淀物与纯鸟粪石的 X 射线衍射图

Fig. 5 XRD patterns of the precipitate and the pure struvite

3 结论

- 1) 剩余污泥在不同 pH 值条件下厌氧发酵, 时间 1~5 d, 随着发酵时间延长, 发酵液中氨氮与正磷酸盐的质量浓度增加; 在最佳发酵时间为 2 d 时, 强酸或强碱条件下溶出的氮磷质量浓度较高. 在 pH 值为 4 条件下发酵 2 d, 发酵液中氨氮与正磷酸盐的质量浓度分别为 61, 88 $mg \cdot L^{-1}$; 在 pH 值为 10 条件下发酵 2 d, 氨氮与正磷酸盐质量浓度分别为 81, 110 $mg \cdot L^{-1}$.
- 2) 以鸟粪石形式回收发酵液中的氮磷, 随着投加镁的增加, 氮磷回收率也增加. 当镁与磷摩尔比为 1 : 1.2 时, 磷的回收率较高; 发酵 pH 值分别为 4, 10 时, 发酵液中磷的回收率分别为 82% 与 68%.
- 3) 由回收沉淀物组分分析, 以及电镜扫描与 X 射线衍射分析, 得知回收沉淀主要成分为鸟粪石.
- 4) 以鸟粪石形式从剩余污泥中回收氮磷, 是剩余污泥资源化利用的一种有效方法. 此方法可减少剩余污泥产量, 得到缓释肥鸟粪石具有较高的经济价值. 发酵液回收氮磷后可与市政污水一起进入污水处理厂处理, 无二次污染物产生, 具有广阔的应用前景.

参考文献:

- [1] 周真明,陈灿瑜,叶青,等.浮床植物系统对富营养化水体的净化效果[J].华侨大学学报:自然科学版,2010,31(5):576-579.
- [2] 裴晓梅,余志亚,朱洪光.我国厌氧发酵处理城市污水剩余污泥研究进展[J].中国沼气,2008,26(1):25-29.
- [3] KORCHEF A, SAIDOU H, BEN A M. Phosphate recovery through struvite precipitation by CO₂ removal: Effect of magnesium, phosphate and ammonium concentrations[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 602-613.
- [4] KEMACHEEVAKUL P, POLPRASERT C, SHIMIZU Y. Phosphorus recovery from human urine and anaerobically treated wastewater through pH adjustment and chemical precipitation[J]. Environmental Technology, 2011, 32(7): 693-698.
- [5] YETIMZSOY K, SAPCI-ZENGİN Z. Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(1): 260-269.
- [6] WANG C C, HAO X D, GUO G S, et al. Formation of pure struvite at neutral pH by electrochemical deposition[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 159(1/2/3): 280-283.
- [7] BHUIYAN M I H, MAVINIC D S, KOCH F A. Thermal decomposition of struvite and its phase transition[J]. Chemosphere, 2008, 70(8): 1347-1356.
- [8] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002:246-247,279-280.
- [9] 曾庆玲,沈春花.鸟粪石结晶法回收氨氮影响因素的研究[J].环境科学与技术,2012,35(1):80-83.
- [10] 刘爽,袁林江,王振.污泥水解酸化过程中污染物的释出及其影响因素研究[J].环境工程学报,2009,3(7):1316-1320.
- [11] YUAN H Y, CHEN Y G, ZHANG H X, et al. Improved bioproduction of short-chain fatty acids (SCFAs) from excess sludge under alkaline conditions[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40(6): 2025-2029.
- [12] PASTOR L, MANGIN D, FERRER J, et al. Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(1): 118-125.

Study of Recovery of Nitrogen and Phosphorus from Excess Sludge in the Form of Struvite

SHEN Chun-hua, ZENG Qing-ling, LI Fei,
ZHOU Zhen-ming, DENG Zhi-yu, HE Qiang

(College of Civil Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The recovery of nitrogen and phosphorus from solid waste-excess sludge by the form of struvite was studied. The effect of pH and fermentation time on the concentrations of ammonia-nitrogen and orthophosphate were investigated. The effect of molar ratio of $n(\text{Mg}) : n(\text{P})$ on the recovery rate of phosphorus was also investigated. The results indicated that higher concentrations of ammonia-nitrogen and orthophosphate were observed when sludge fermented at strong acid or base conditions, respectively. With fermentation time prolonged, the mass concentrations of ammonia-nitrogen and orthophosphate increased. The optimum fermentation time was 2 d. In addition, the recovery rate of nitrogen and phosphorus increased with the increasing magnesium. The phosphorus recovery rate was highest when the molar ratio of $n(\text{Mg}) : n(\text{P})$ was 1.2 : 1. Component analysis, scanning electron microscope and X-ray diffraction results showed that the recovered product mainly composed of struvite.

Keywords: sludge; anaerobic fermentation; ammonia-nitrogen; orthophosphate; struvite

(责任编辑:钱筠 英文审校:刘源岗)