

鸟粪石法回收污泥中氮磷的实验研究

周东来*, 白向玉

(中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏 徐州 221116)

摘要:我国城镇污水处理厂每年排放大量的剩余污泥,处理不当将给生态环境和人类健康带来风险。通过污泥碱解+鸟粪石结晶法回收剩余污泥中磷、氮等物质,将剩余污泥资源化的同时还可以有效避免二次污染。以徐州某污水处理厂剩余污泥为实验对象,通过实验室控制碱解 pH、反应时间、镁盐投加量等考察了回收的最佳条件。结果表明,当 pH 为 12.5,破解时间为 120 min 时,污泥破解效果最好;经综合分析,碱解+沉淀过程最佳条件为:碱解 pH 为 12,镁磷摩尔比为 1.4,鸟粪石结晶时间为 10 min。

关键词:鸟粪石;剩余污泥;碱解;磷氮回收

中图分类号:X705

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)11-0137-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.11.031

Study on recovering nitrogen and phosphorus from sludge using struvite crystallization method

ZHOU Dong-lai*, BAI Xiang-yu

(School of Environmental Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: A large amount of excess sludge are discharged from urban sewage treatment plants every year, which will bring about risks to ecological environment and human health without suitable treatment. Phosphorus and nitrogen in the sludge are recovered through alkaline decomposition and struvite crystallization methods, thus the excess sludge becomes resource while secondary pollution is avoided effectively. Taking the excess sludge from a sewage treatment plant in Xuzhou as test object, the optimal recovery conditions are studied through controlling and changing pH in alkaline decomposition, reaction time, and dosage of magnesium salt. The results show that the optimal disintegration efficiency for sludge is achieved when pH is 12.5 and the reaction time is 120 min. In a sum, the optimal conditions for alkaline decomposition and struvite crystallization are as follows: pH is 12 in the process of alkaline decomposition, the molar ratio of Mg to P is 1.4 and the struvite crystallization spends 10 min.

Key words: struvite; excess sludge; alkaline decomposition; recovery of nitrogen and phosphorus

截止 2015 年年底,我国城市污水处理厂每天污水处理能力达 1.4 亿 t,全年累计污水处理量达 410.3 亿 t^[1]。城镇污水处理绝大部分采用活性污泥法,但会形成并排放大量的剩余污泥。活性污泥中含有大量微生物、寄生虫、悬浮物以及氮磷等物质,如果不进行及时处理,会对环境造成严重的污染,如赤潮、绿潮等,甚至可能通过食物链危害人体健康^[2-3]。目前,城市污水处理厂剩余污泥大多数通过填埋、农用、焚烧等方式进行处理^[4],特别是污泥农用,早在上个世纪末就成为剩余污泥处理的主要方法。这些方法往往具有一定的局限性,占地面积大,可能造成二次污染^[5-6]。研究表明,剩余污泥中含有大量的氮、磷和有机质^[7-8],通过适宜的方法对污泥中的氮、磷加以回收,既可回收有限的磷资源,削减污泥脱水回流的磷、氮负荷,又可以对污泥进行减量化、无害化、资源化处理。采用鸟粪石结晶法回收污泥破解脱出的氮、磷^[9],通过优化反应条件,提高污泥破解氮、磷释放量,从而提高氮、磷通过结晶反应向鸟粪石转化的比例,实现高效回收污泥破解释放磷的目的^[10],同时,回收形成的鸟粪石可以作为缓释肥料用于农业生产,避免二次污染的同时又能

够有效回收剩余污泥中的磷,实现磷的循环资源化利用。因此,笔者通过实验室调节控制反应条件,考察了鸟粪石结晶法回收剩余污泥中磷的最优条件。

1 材料及方法

1.1 实验材料

实验所用污泥采自徐州市某污水处理厂浓缩池中的剩余污泥,部分污泥样品经风干粉碎处理后过 100 目筛,测定污泥基本理化性质,结果如表 1 所示。

表 1 剩余污泥的基本理化性质

| 指标 | 含水率/% | pH | TS/ (g·L ⁻¹) | TCOD/ (mg·L ⁻¹) | SCOD/ (mg·L ⁻¹) |
|----|------------------------------|--|------------------------------|---|---|
| 数值 | 96.61 | 7.0 | 22.80 | 12431.24 | 225.37 |
| 指标 | TP/ (mg·L ⁻¹) | PO ₄ ³⁻ -P/ (mg·L ⁻¹) | TN/ (mg·L ⁻¹) | NO ₃ ⁻ / (mg·L ⁻¹) | NH ₄ ⁺ / (mg·L ⁻¹) |
| 数值 | 30.37 | 14.52 | 143.29 | 0.83 | 56.98 |

1.2 污泥碱解

定量取 8 组剩余污泥,用 1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 调节污泥 pH 分别为 9.0、10.0、11.0、11.5、12、12.5、13、13.5。150 r/min 条件下搅拌,分别于实验开始后 20、40、60、90、120、150、240 min 时取样,

6 000 r/min 下离心 15 min 后取上清液,测定总氮、总磷、氨氮及正磷酸盐的质量浓度,每组平行测定 3 次。

1.3 上清液中氮、磷元素回收

取一定量最佳破解条件下的污泥上清液,测定磷酸盐质量浓度,平均分成 7 份,分别按镁磷摩尔比为 1.0、1.2、1.4、1.6、1.8、2.0 的比例加入镁盐,置于六联搅拌器,在 150 r/min 转速下搅拌,分别在开始的第 5、10、15、20、30、60 min 时取样,6 000 r/min 下离心 15 min,取上清液,测定总磷、总氮、氨氮和正磷酸盐的质量浓度。

1.4 样品测试

污泥含水量和总固体(TS)均采用重量法进行分析;TCOD 采用重铬酸盐法(GB 11914—1989)进行测定,污泥溶解性 COD(SCOD)检测需经离心机(转速为 4 000 r/min)离心 10 min 后,取上清液过 0.45 μm 微孔滤膜,利用重铬酸盐法测定滤液 COD。

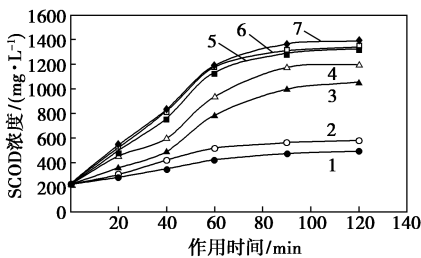
水中总磷的含量采用钼酸盐分光光度法(GB 11893—89)测定;正磷酸盐的质量浓度采用离子色谱法(HJ 669—2013)进行测定;总氮的质量浓度采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(HJ 636—2012)进行测定;氨氮的质量浓度采用水杨酸分光光度法(HJ 536—2009)进行测定。

2 结果与讨论

2.1 污泥碱解及其影响因素

2.1.1 污泥破解效果验证

污泥破解是颗粒 COD 向液相 COD 转化的过程,随着污泥不断被破解,污泥中微生物胞外聚合物及微生物中蛋白质、碳水化合物、核酸、DNA 等大量有机物会释放到液相中,使液相中 COD 质量浓度升高,表现为 SCOD 质量浓度显著上升。因而,通过分析 SCOD 的质量浓度来评价污泥的破解效果。分析在不同碱度下 SCOD 随污泥破解时间的变化规律,如图 1 所示。



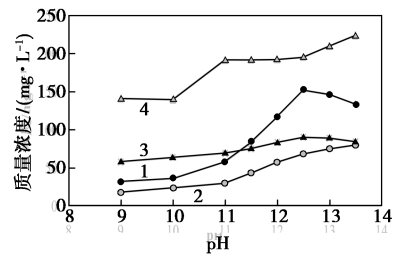
1—碱浓度为 0.000 5 mg/L;2—碱浓度为 0.001 mg/L;
3—碱浓度为 0.005 mg/L;4—碱浓度为 0.01 mg/L;
5—碱浓度为 0.05 mg/L;6—碱浓度为 0.1 mg/L;
7—碱浓度为 0.5 mg/L

图 1 污泥破解过程 SCOD 随破解时间的变化情况

从图 1 可以看出,随着破解时间的增加,污泥中颗粒 COD 不断向液相转移,上清液中 SCOD 质量浓度明显增加,在 60 min 后逐渐趋于稳定。与碱的质量浓度之间呈正相关关系。在碱质量浓度为 0.000 5 mg/L 和 0.001 mg/L 时,SCOD 增加量较少,原因是污泥中的细胞由于细胞膜的保护未被破坏,低 pH 环境下只能打破污泥的絮凝结构,将污泥絮体包裹的有机质释放到液相当中,因而 SCOD 释放量较低。而随着碱质量浓度不断提高,污泥颗粒细胞渗透压失衡,失去部分活性,细胞膜被溶解破坏,胞内有机物被大量释放,SCOD 释放量较高。

2.1.2 pH 对污泥破解过程中氮、磷释放的影响

pH 对污泥碱解过程具有一定的影响,在碱性条件下污泥具有更好的破解效果,为了寻找最优的污泥破解条件,设置了 8 组平行试验,破解后测定上清液中氮、磷的质量浓度,不同 pH 条件下污泥破解后磷、氮释放情况如图 2 所示。

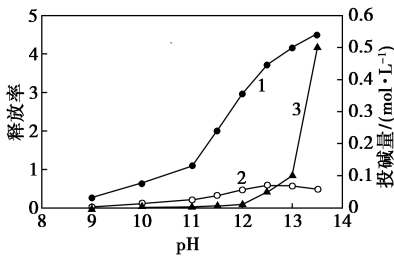


1—总磷;2—正磷酸盐;3—氨氮;4—总氮

图 2 不同 pH 下污泥氮、磷释放情况

当碱解 pH 在 10 以上时,TP、 $PO_4^{3-}-P$ 、TN 的质量浓度均显著持续升高,其中 TP 比 $PO_4^{3-}-P$ 质量浓度升高更快,而 NH_4^+ 变化不明显。可见,较高的碱解 pH 有利于磷、氮的释放。原因是高碱解 pH 下污泥细胞被破坏,水解蛋白质和核酸,分解菌体中的糖类,使磷、氮得以释放。

$PO_4^{3-}-P$ 、 NH_4^+ 的释放率以及所需投加的 NaOH 量随 pH 的变化情况如图 3 所示。由图 3 可以看出,碱解 pH 在 9~11 时, $PO_4^{3-}-P$ 释放率增加较为缓慢,但当碱解 pH 在 11 以上时, $PO_4^{3-}-P$ 释放率开始迅速升高,且在 11.5~12.5 之间达到增幅最大值。由于高碱解环境下 NH_4^+ 会转变为氨气从上清液中析出,因而 NH_4^+ 释放率变化并不明显。同时,pH 随着投碱量的增加而增加,但 pH 与投碱量之间并不成正比例关系,当 pH 达到 12.5 之后,所需的投碱量会急剧增加,至 pH 为 13.0 时,投碱量需要增加 1 倍以上。因而,综合考虑选取 pH 为 12.5 为最佳污泥破解条件。

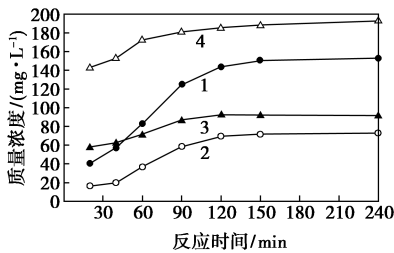


1—正磷酸盐;2—氨氮;3—氢氧化钠

图3 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 NH_4^+ 、释放率及投碱量
随 pH 的变化情况

2.1.3 反应时间对污泥破解的影响

选取最佳 pH 为 12.5, 在实验开始的不同时间取样, 测定上清液中氮、磷浓度变化, 研究反应时间对污泥破解的影响, 结果如图 4 所示。



1—总磷;2—正磷酸盐;3—氨氮;4—总氮

图4 污泥破解过程中氮磷释放
随反应时间的变化规律

从图 4 可以看出, 随着破解时间的增加, 剩余污泥碱解后上清液中 TP、TN、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 NH_4^+ 质量浓度均有所上升。由于活性污泥的碱解需要一定的时间来破坏微生物细胞结构, 因此, 反应初期, 上清液中氮、磷质量浓度几乎没有变化; 从反应时间为 40 min 开始, 碱解效率开始增加, 污泥中氮、磷不断向上清液中释放, 质量浓度快速上升; 至 90 min 时, 质量浓度趋于稳定。说明在 90 min 时污泥破解过程基本完成。

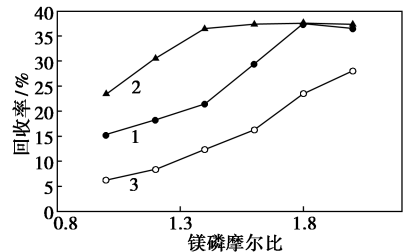
2.2 鸟粪石法回收污泥碱解上清液中氮磷实验研究

2.2.1 镁磷摩尔比对磷、氮回收的影响

选取最佳破解条件下污泥上清液, 测定上清液中磷酸盐的质量浓度, 控制镁/磷摩尔比进行回收实验, 通过检测氮、磷回收率, 考察鸟粪石结晶法的回收效果, 不同镁磷摩尔比下 TP、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 NH_4^+ 的回收效果如图 5 所示。

鸟粪石 ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 在自然界中储量极少^[11], 在溶液中有 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 存在, 且离子处于饱和状态时, 会沉淀形成鸟粪石。由图 5 可以看出, 实验初期, 相对于镁盐, 上清液中氮、磷处于相对过量状态, 因此, TP、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 和 NH_4^+ 的回收率随着

镁磷摩尔比增加而增大; 随着镁投加量的继续增加, 氮、磷的回收率逐渐趋于稳定, 当镁磷摩尔比达到 1.4 时, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的回收率最高, 达到 36.5%, 而 TP 的回收率仍有所升高; 当镁磷摩尔比达到 1.8 时, TP 回收率达到最大, 为 37.5%。由于 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 直接参与鸟粪石沉淀的形成, 因而随着镁磷摩尔比的增加, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 回收率先达到最大值。当镁磷摩尔比为 1.4~1.8 时, 除 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 转化为鸟粪石沉淀外, 还有部分以其他形式存在的磷(如有机磷)也从上清液中析出与镁发生络合反应, 因而在 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 回收率达到稳定之后, TP 的回收率仍然有所增加, 至镁磷摩尔比为 1.8 时趋于稳定^[12]。

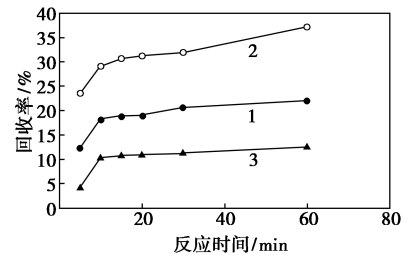


1—总磷;2—正磷酸盐;3—氨氮

图5 不同镁磷摩尔比下磷、氮回收情况

2.2.2 反应时间对磷、氮回收的影响

按镁磷摩尔比 1.4 加入镁盐进行回收实验, 通过检测氮、磷回收率, 研究并确定鸟粪石结晶反应的最佳反应时间, 结果如图 6 所示。



1—总磷;2—正磷酸盐;3—氨氮

图6 TP 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 和 NH_4^+ 的回收率
随时间的变化情况

由图 6 可以看出, TP、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 和 NH_4^+ 的回收率在 10 min 之内显著增高, 反应时间超过 10 min 之后, TP、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 和 NH_4^+ 的回收率增长缓慢, 说明鸟粪石沉淀基本在 10 min 之内反应完成, 这一结果与文献 [13] 中的报道结果相似。因此, 在实际应用中采用鸟粪石沉淀法可以快速回收污水中的磷、氮元素。

2.2.3 污泥破解条件对磷、氮回收的影响

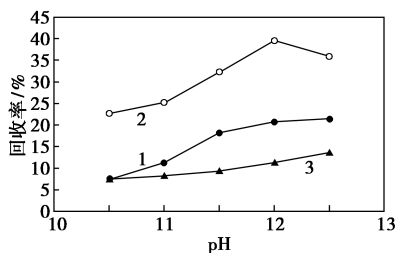
鸟粪石结晶法回收氮、磷是饱和溶液自发进行的沉淀反应, 因此, 受鸟粪石溶解度的影响。研究表明, 不同 pH 条件下, 鸟粪石的溶解度也存在一定的

差异,在强酸或强碱环境下溶解度较高,在 pH 为 11 时,溶解度达到最小为 0.15,在该条件下更容易产生鸟粪石沉淀。回收过程采用的是前述实验确定的最佳破解条件破解过后的富磷上清液,其 pH 在 12 左右,并不是理论意义上的鸟粪石最佳沉降 pH,因此,结合污泥破解过程和鸟粪石回收过程综合讨论最佳回收条件,通过添加 NaOH 调节 pH 分别在 10.5、11、11.5、12、12.5 进行污泥破解,取破解后的富磷上清液,测定相关理化性质,结果如表 2 所示。

表 2 不同 pH 下富磷上清液的理化性质

| pH | TP/(mg·L ⁻¹) | PO ₄ ³⁻ -P/(mg·L ⁻¹) | NH ₄ ⁺ /(mg·L ⁻¹) | N/P |
|------|--------------------------|--|---|-----|
| 10.5 | 38.43 | 24.85 | 65.32 | 2.6 |
| 11.0 | 58.29 | 30.26 | 69.38 | 2.3 |
| 11.5 | 84.28 | 43.55 | 75.48 | 1.7 |
| 12.0 | 116.93 | 57.64 | 83.66 | 1.4 |
| 12.5 | 162.71 | 73.21 | 91.47 | 1.2 |

分别向不同反应组上清液外加镁盐(镁磷摩尔比 1.4),利用鸟粪石结晶法回收氮磷,反应进行 10 min 后测定氮、磷回收率,结果如图 7 所示。



1—总磷;2—正磷酸盐;3—氨氮

图 7 不同破解条件下回收上清液中磷、氮元素的情况

由图 7 可以看出,鸟粪石结晶法回收磷、氮元素的回收率与污泥破解条件之间存在较为密切的关系,这主要与破解过程的 pH 以及破解释放的磷、氮的质量浓度有关。破解过程中调节 pH 为 10.5~12 时,破解后的上清液磷、氮的回收率不断增高,在 pH=12 时,PO₄³⁻-P 的回收率达到最高为 39.24%,NH₄⁺ 的回收率为 11.27。而当 pH 取 12.5 时,PO₄³⁻-P 的回收率反而有所下降,其原因是由于高碱性环境下,镁离子更容易和 OH⁻ 结合形成氢氧化镁沉淀,从而抑制了鸟粪石的结晶过程。而 NH₄⁺ 的回收率仍有所上升,原因在于 NH₄⁺ 在高碱性环境下形成氨气从溶液中析出,NH₄⁺ 的质量浓度有所下降,但这并不是由于形成鸟粪石而造成的。实际上调节 pH 为 12 进行污泥破解虽然并不是最优的污泥破解条件,但综合污泥破解过程与鸟粪石回收磷、氮过程,确定最佳实验 pH 为 12,此时氮、磷回收率最高。

3 结论

通过采集的徐州某污水处理厂剩余污泥,研究了污泥碱解+鸟粪石结晶法回收剩余污泥中磷、氮等物质,实现污泥减量化和资源化利用。考察了碱解 pH、反应时间、镁盐投加量等因素对氮磷回收的影响。

(1) pH 提高能有效提升污泥的破解效果,当 pH 为 12.5,破解时间为 120 min 时,污泥破解效果最好。

(2) 鸟粪石回收磷、氮的过程中,TP、PO₄³⁻-P 和 NH₄⁺ 的回收率随着镁磷摩尔比增加而增大,当镁磷摩尔比达到 1.4 时,PO₄³⁻-P 的回收率达到最高值且基本保持稳定。鸟粪石沉淀过程基本在 10 min 之内反应完成。

(3) 考虑污泥碱解药品消耗及其对鸟粪石沉淀的影响,综合分析碱解+沉淀过程最佳条件为:碱解 pH 为 12,镁磷摩尔比为 1.4,鸟粪石结晶时间为 10 min,此时 PO₄³⁻-P 和 NH₄⁺ 的回收率最高,分别为 39.24%、11.27%。

参考文献

- [1] 中华人民共和国环境保护部. 2015 中国环境状况公报 [R]. 2015.
- [2] 乔显亮, 骆永明, 吴胜春. 污泥的土地利用及其环境影响 [J]. 土壤学报, 2000, (2): 79-85.
- [3] 刘贵镇. 利用剩余污泥处理重金属废水的研究 [D]. 上海: 东华大学硕士学位论文, 2010.
- [4] 宿翠霞, 王龙波, 李凌霄. 城镇污水处理厂污泥处置与资源化利用 [J]. 中国资源综合利用, 2010, 5(28): 50-52.
- [5] 周书征, 郝丽君, 等. 污泥对肥后处理系统初探 [J]. 机电产品开发与创新, 2013, 26(1): 50-52.
- [6] 杨柯敏, 张春燕, 张燕, 等. 城市污泥处理处置方式及现状分析 [J]. 中国资源综合利用, 2012, 12: 28-31.
- [7] 接伟光, 彭轶, 彭永臻, 等. pH 值对剩余污泥中氮、磷溶出及菌群组成的影响 [J]. 中国给水排水, 2014, (17): 22-25, 31.
- [8] 胡述龙, 秦毓茜. 剩余污泥厌氧发酵过程中氮、磷的释放及其回收研究 [J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2011, (3): 105-107.
- [9] Zhilong Ye, Yin Shen, Xin Ye, et al. Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization; Property of aggregates [J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(5): 991-1000.
- [10] Yu-Jen Shih, Ralf Ruffel M Abarca, Mark Daniel G de Luna, et al. Recovery of phosphorus from synthetic wastewaters by struvite crystallization in a fluidized-bed reactor; Effects of pH, phosphate concentration and coexisting ions [J]. Chemosphere, 2017, 173: 466-473.
- [11] 佟娟, 陈银广, 顾国维. 鸟粪石除磷工艺研究进展 [J]. 化工进展, 2007, 26(4): 526-530.
- [12] 毕薇. 碱解剩余污泥上清液制备磷酸铵镁的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [13] 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(4): 265-271. ■