

员建,苑宏英,陈轶,等.化学沉淀法回收污泥中氮磷的影响因素研究[J].环境科学与技术,2011,34(6):148-151. Yuan Jian, Yuan Hong-ying, Chen Yi, et al. Impact factors on recovery of nitrogen and phosphorus by chemical precipitation in sludge[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 34(6):148-151.

# 化学沉淀法回收污泥中氮磷的影响因素研究

员建\*, 苑宏英, 陈轶, 池勇志

(天津城市建设学院环境与市政工程系,天津市水质科学与技术重点实验室,天津 300384)

**摘要** 污水处理厂污泥上清液中富集着较高浓度溶解性的氮磷,将此部分氮磷形成磷酸盐沉淀(如磷酸铵镁、磷酸钙、磷酸铝等)加以回收利用,受到各种因素的影响。文章以正交试验得出的影响因素为基础,深入研究了pH、初始 $PO_4^{3-}-P$ 的浓度、Mg/P和反应时间对某污水处理厂污泥上清液中磷酸铵镁沉淀法回收氮磷的影响。结果表明,pH是影响污泥上清液中氮磷回收的关键因素,最佳pH范围9.5~10.5,控制pH=10.0,初始 $PO_4^{3-}-P$ 浓度在78.20 mg/L以上,无外加镁剂,搅拌时间为10 min, $PO_4^{3-}-P$ 和 $NH_4^+-N$ 回收率分别可达到90%和20%。

**关键词** 污泥上清液; 氮磷; 磷酸铵镁沉淀法

中图分类号:X703.1 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2011.06.033 文章编号:1003-6504(2011)06-0148-04

## Impact Factors on Recovery of Nitrogen and Phosphorus by Chemical Precipitation in Sludge

YUAN Jian\*, YUAN Hong-ying, CHEN Yi, CHI Yong-zhi

(Tianjin Key Laboratory of Water Quality Science and Technology, Department of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300384, China)

**Abstract**: Sludge supernatant of wastewater treatment plant contains a great quantity of soluble nitrogen and phosphorus. Many parameters affected on the recovery and reuse process of phosphorus precipitation including magnesium ammonium phosphate, calcium phosphate and aluminum phosphate. Based on the results of orthogonal experiment, effect of pH, initial  $PO_4^{3-}-P$  concentration, Mg/P and reaction time on recovery of nitrogen and phosphorus for magnesium ammonium phosphate precipitation in sludge supernatant were studied. Results showed that pH was the key parameter, under the optimal condition of nitrogen and phosphorus recovery for precipitation in sludge supernatant as pH 9.5~10.5, initial  $PO_4^{3-}-P$  concentrations over 78.20 mg/L, no plus magnesium and 10 min of reaction time, the recovery rate of  $NH_4^+-N$  and  $PO_4^{3-}-P$  was 90% and 20% respectively.

**Key words**: sludge supernatant; nitrogen and phosphorus; magnesium ammonium phosphate

氮磷进入污水厂处理后,特别是生物脱氮除磷工艺处理后,使得进水中高达90%以上的磷和一部分氮负荷转移到污泥中<sup>[1]</sup>;同时,由于厌氧环境的存在,使得污泥处理中的厌氧消化上清液和脱水滤液,都成为溶解性氮磷的富集处,将此部分氮磷以磷酸盐沉淀(如磷酸铵镁(俗称鸟粪石)、磷酸钙、磷酸铝和磷酸铁等)的形式加以回收利用,既可实现污泥的减量化和无害化,又可变废为宝,其中形成的鸟粪石可用于农业生产作缓释肥料。但由于氮磷形成沉淀受到各种因素的影响,国内外许多研究者也对其形成因素或控制条件进行研究<sup>[2-5]</sup>,如pH、初始 $PO_4^{3-}-P$ 浓度、氮磷比、

镁磷比以及温度等方面,并获得了许多非常宝贵的工艺参数。但是,大部分研究都是以配水或者高浓度氨氮废水作为研究对象的,而以污泥上清液作为研究对象,见诸报道的相对较少。本研究取某污水处理厂剩余污泥并调节pH值使其水解酸化所得上清液作为原水,在前期正交试验确定影响氮磷形成磷酸铵镁沉淀的各影响因素主次的基础上,对各因素进行了深入的影响研究。

### 1 试验设计与试验方法

#### 1.1 试验用水

剩余污泥取自天津市某污水处理厂(A/A/O工艺),

《环境科学与技术》编辑部(网址)http://fjks.chinajournal.net.cn(电话)027-87643502(电子信箱)hjkxyjs@126.com

收稿日期 2010-07-02,修回 2010-09-07

基金项目 天津市高等学校科技发展基金计划项目(20060521),天津市自然科学基金项目(08JCYBJC13200)

作者简介 员建(1963-)女,教授,硕士,研究方向水污染控制和水资源循环利用(手机)13512910992(电子信箱)yuanjian63@126.com,\*通讯作者。

调节 pH 约 5.0, 厌氧水解酸化 3 d 处理后, 将污泥上清液作为试验用水, 水质特性见表 1。

表 1 试验用水水质特性  
Table 1 Water quality characteristics

项目	$\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{PO}_4^{3-}-\text{P}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Ca}^{2+}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Mg}^{2+}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{SCOD}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{SS}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	水温/ $^{\circ}\text{C}$	pH
数值	184.1	78.2	183.5	98.5	298	84	23	5.2

## 1.2 试验方法

前期进行了 4 因素 3 水平的试验, 4 因素为 pH、初始  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  浓度、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  与外加镁剂物质的量之比 ( $\text{Mg}/\text{P}$ )、反应时间。以正磷酸盐的回收率作为主要评价指标, 以氨氮的回收率作为辅助评价指标, 用极差法进行分析, 从极差  $R$  来看:  $R(\text{pH})=58.84 > R(\text{初始磷酸盐浓度})=48.52 > R(\text{Mg}/\text{P})=27.55 > R(\text{反应时间})=6.97$ , 因此确定的反应影响因素显著性大小依此为: pH、初始  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  浓度、 $\text{Mg}/\text{P}$ 、反应时间。在正交试验基础上, 得到污泥上清液中氮磷回收的较佳条件为: pH=10, 初始  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  浓度=60.2 mg/L,  $\text{Mg}/\text{P}=1.2$ , 反应时间=10 min。因此控制其他条件相同, 本次研究分别比较各待考察因素(pH、初始  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  浓度、 $\text{Mg}/\text{P}$ 、搅拌时间)的  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  和  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的回收率, 考察其对氮磷回收的影响。

室温条件下, 将污泥上清液经过稀释后配置成所需浓度的溶液, pH 值是通过投加 2 mol/L 的盐酸或 2 mol/L 的 NaOH 溶液进行调节, 选用的镁盐是  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。实验中所测指标的测试方法参考标准方法<sup>[6]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 的影响

在初始  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  浓度=60.2,  $\text{Mg}/\text{P}=1.2$ , 搅拌时间=10 min, pH 分别为 8.0、8.5、9.0、9.5、10.0、10.5、11.0 的条件下, 通过对污泥上清液中  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  和  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  回收率的考察, 探讨了 pH 对污泥上清液中氮磷回收的影响, 见图 1。

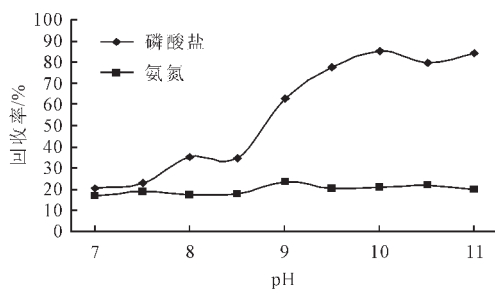


图1 pH对氮磷回收的影响

Fig.1 Effect of pH on nitrogen and phosphorous recovery

从图 1 可以看出, pH 在 7~8.5 范围内变化时, 磷酸盐和氨氮的回收率变化都不明显, 而且比较小, 磷酸盐的回收率基本在 20%~35% 范围内变化, 氨氮的回

收率则保持在 20% 左右; 当 pH 升高到 9 以上后, 磷酸盐的回收率得到了显著的提高; 当 pH 在 9.5~10.5 范围内变化时,  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  和  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的回收率可分别达到 90% 和 20%; 当 pH 达 10 以上, 磷酸盐和氨氮的回收率基本不再变化, 这基本可以认为 pH=10 为磷酸盐和氨氮回收的极限值, 与佟娟等的研究结果比较一致<sup>[7]</sup>。原因主要是: 在一定的范围内, 氮磷沉淀物在水中的溶解度随着 pH 的升高而降低; 当 pH 升高到一定值时, 其溶解度会随着 pH 的升高而增大<sup>[8]</sup>, 磷酸氨镁的溶解度最小, pH 继续升高, 溶液中将会生成溶解度更低的  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀, 且当  $\text{pH} > 9.5$  时, 溶液中铵根离子变成气态氨挥发<sup>[9]</sup>。因此, 确定磷酸氨镁沉淀法回收污泥上清液中氮磷的最佳 pH 条件为 10, 此时  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  和  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  回收率分别达到了 92% 和 21%。

### 2.2 初始 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 浓度的影响

在 pH=10,  $\text{Mg}/\text{P}=1.2$ , 搅拌时间=10 min, 初始  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  浓度分别为 15.05 mg/L、29.40 mg/L、37.63 mg/L、43.30 mg/L、56.65 mg/L、78.20 mg/L 和 128.85 mg/L 的条件下, 考察了污泥水解酸化液中  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  和  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的去除率, 见图 2。

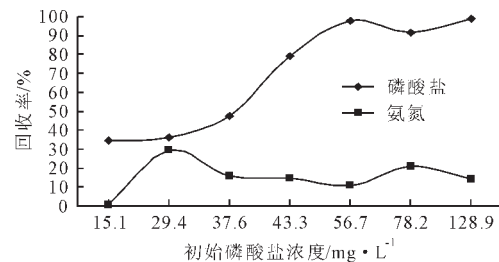


图2 初始磷酸盐浓度对氮磷回收的影响

Fig.2 Effect of initial phosphorous concentrations on nitrogen and phosphorous recovery

从图 2 可以看出: 当初始  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  浓度在 40 mg/L 以下时, 氨氮、磷酸盐的回收率比较小; 当初始  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  浓度在 43.3 mg/L 以上时, 磷酸盐的回收率明显提高到 80% 以上; 当初始  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  浓度在 56.65~128.85 mg/L 范围内变化时,  $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$  和  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  回收率分别达到 90% 和 10% 以上。原因是: 根据溶液中化学沉淀反应原理, 反应中磷初始浓度增加, 相应的组成磷酸氨镁的各种离子浓度也会增加, 将促使反应向生成磷酸氨镁正方向进行。这说明在高浓度含磷溶液中更容易实现氮磷的回收。这与王燕群等的研究结果基本一致<sup>[10]</sup>。

为了更加经济地进行污泥上清液中磷酸盐和氨氮的回收,其最优初始  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度可控制在 78.20 mg/L 以上,此时  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  回收率分别达到了 92% 和 20%。

### 2.3 Mg/P 的影响

首先对  $\text{pH}=10$ , 初始  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度为 43.6 mg/L, 搅拌时间为 10 min,  $\text{Mg/P}$  分别为 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2 下的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  回收率进行了考察(见图 3); 然后增大初始  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度为 75.4 mg/L,  $\text{pH}=10$ , 搅拌时间为 10 min, 对无外加镁剂(即  $\text{Mg/P}=0$ )以及外加镁剂与原液中  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  含量的物质的量之比为 1.2 (即  $\text{Mg/P}=1.2$ ) 条件下的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  回收率进行了考察, 试验结果见图 3。

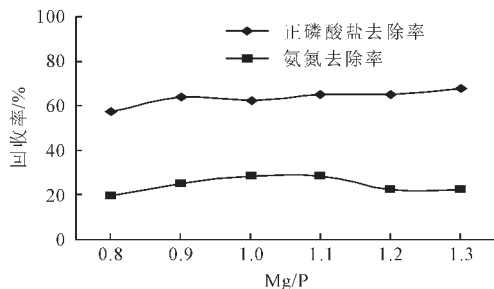


图3 Mg/P 的影响对氮磷回收的影响

Fig.3 Effect of Mg/P on nitrogen and phosphorous recovery

从图 3 可以看出,随着  $\text{Mg/P}$  比的提高,  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  回收率并没有出现显著的提高,基本保持在 65% 和 20% 左右。分析原因,一是由于初始  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度较低,仅为 43.6 mg/L,影响了磷酸氨镁构晶离子间的接触和碰撞,从而抑制了磷酸氨镁结晶反应的进行;二是所用污泥上清液中的镁离子含量完全可以满足磷酸氨镁结晶沉淀反应的要求,这就意味着可能不需要外加镁剂。见图 4。

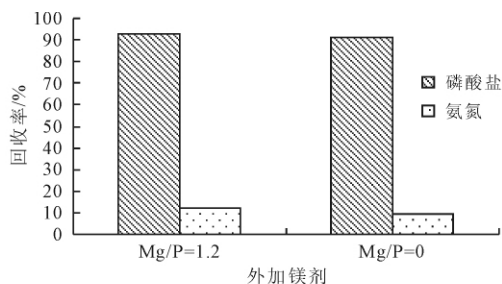


图4 外加镁剂对氮磷回收率的影响

Fig.4 Effect of additional Mg on nitrogen and phosphorous recovery

从图 4 可以看出,有无外加镁剂对  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  回收率影响不大,且都达到了 90% 以上,这进一步验证了剩余污泥经过水解酸化后所得的上清液中,钙镁离子的含量相对于正磷酸盐的回收是足量的。Battistoni 等在处理污泥消化液时,通过曝气法提高  $\text{pH}$  值,不添加额外的钙镁盐也产生了磷酸氨镁沉

淀<sup>[11]</sup>。因此,从磷回收的角度而言,实现磷的回收无需再外加镁剂或钙剂,只需要适当调节  $\text{pH}$ ,从而提高了其推广利用的价值。

### 2.4 反应时间

反应时间取决于磷酸氨镁晶体的成核速率和成长速率,它们都是过饱和度的函数<sup>[12]</sup>。由于形成磷酸氨镁是一个化学反应过程,与大多数化学反应类似,磷酸氨镁的形成一般在较短的时间内就能完成,但磷酸氨镁晶体粒径会随反应时间的延长而增长,而且反应时间也会对产品的尺寸和形态有一定的影响。因此,应寻求一个最佳的反应时间,以利于符合要求的磷酸氨镁晶体的形成。为此,本试验在  $\text{pH}=10$ ,  $\text{Mg/P}=1.2$ , 初始  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度为 75.4 mg/L 时,对反应时间分别为 5 min、10 min、15 min、20 min、30 min、45 min、60 min 时的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  回收率进行了考察。试验结果见图 5。

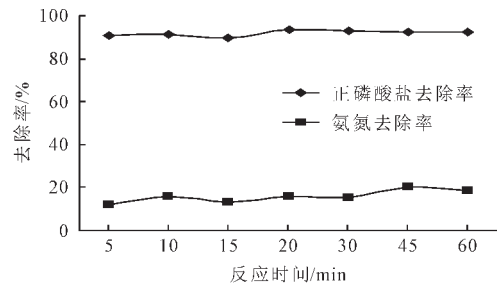


图5 反应时间对氮磷回收率的影响

Fig.5 Effect of reaction time on nitrogen and phosphorous recovery

从图 5 可以看出,反应时间在 5~60 min 内变化时,  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  回收率随反应时间的延长变化不大。这说明在较短的反应时间内就可以达到较好的氮磷回收效果,这与相关文献的报道<sup>[13-14]</sup>相一致,即:反应时间对磷酸氨镁沉淀法回收污泥上清液中氮磷的影响非常不显著,可以在较短时间内完成磷酸氨镁结晶沉淀反应,从而进一步提高其推广利用的经济性。

### 2.5 最优工艺条件下氮磷的回收

通过以上对比分析,综合考虑得出磷酸氨镁沉淀法回收污泥上清液中氮磷的最优工艺条件如下:  $\text{pH}=10.0$ , 初始  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度在 78.20 mg/L 以上,无外加镁剂,搅拌时间为 10 min。为了验证该最优工艺条件的实际氮磷回收效果,本试验进行了最优条件下酸性发酵液氮磷回收试验。此时的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  回收率分别达到了 90% 和 20%。

## 3 结论

(1)  $\text{pH}$  是影响磷酸氨镁沉淀法回收污泥上清液中氮磷的关键因素,最佳  $\text{pH}$  范围 9.5~10.5。

(2) 溶液中初始  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度的影响也不容忽视。为了更加经济地进行污泥上清液中磷酸盐和氨氮的

回收,其最优初始  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度宜控制在 78.20 mg/L 以上。

(3)外加镁剂对利用磷酸氨镁沉淀法回收污泥上清液中的氮磷影响不大,从而提高了这一方法的推广利用价值。

(4)反应时间对磷酸氨镁沉淀法回收污泥上清液中氮磷的影响不显著,磷酸氨镁结晶沉淀反应可以在较短时间内完成。

(5)磷酸氨镁沉淀法回收污泥上清液中氮磷的最优工艺条件如下:pH=10.0,初始  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度在 78.20 mg/L 以上,无外加镁剂,搅拌时间为 10 min,此时的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  回收率分别达到了 90%和 20%。

#### [参考文献]

- [1] Balmér P. Phosphorus recovery—an overview of potentials and possibilities[J]. *Water Sci Technol* 2004, 49(10): 185–190.
- [2] 陈瑶. 以鸟粪石形式从污水处理厂同时回收氨氮和磷的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2006.  
Chen Yao. Simultaneous Ammonia Nitrogen and Phosphorus Recovery by Struvite from Wastewater Treatment Plant[D]. Changsha: Hunan University, 2006 (in Chinese)
- [3] 王绍贵, 张兵, 汪慧贞. 以鸟粪石的形式在污水处理厂回收磷的研究[J]. *环境工程* 2005, 23(3): 78–80.  
Wang Shao-gui, Zhang Bing, Wang Hui-zhen. Study on P-recovery as guano from wastewater treatment plant[J]. *Environmental Engineering* 2005, 23(3): 78–80. (in Chinese)
- [4] 汪慧贞, 王绍贵. pH 值对污水处理厂磷回收的影响[J]. *北京建筑工程学院学报* 2004, 20(4): 5–8.  
Wang Hui-zhen, Wang Shao-gui. Effect of pH to the phosphorus recovery from WWTP[J]. *Journal of Beijing Institute of Civil Engineering and Architecture* 2004, 20(4): 5–8. (in Chinese)
- [5] 邹雪, 赵宗升. 鸟粪石沉淀过程中的影响因素实验研究[J]. *山西建筑* 2007, 33(16): 18–19.  
Zou Xue, Zhao Zong-sheng. Experimental study of influential factors in the process of struvite precipitation[J]. *Shanxi Architecture* 2007, 33(16): 18–19. (in Chinese)
- [6] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.  
China's State Environmental Protection Administration. *Water and Wastewater Monitoring Analysis*[M]. Fourth Edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002. (in Chinese)
- [7] 佟娟, 陈银广. 剩余污泥水解酸化液磷去除的影响因素研究[J]. *环境工程学报* 2007, 1(4): 1–5.  
Tong Juan, Chen Yin-guang. Factors influencing phosphorus removal from centrifugate of acidified excess activated sludge[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2007, 1(4): 1–5. (in Chinese)
- [8] 张春阳, 刘建广, 王爱华. 结晶法除磷技术的发展与应用[J]. *节能技术* 2006, 24(135): 63–69.  
Zhang Chun-yang, Liu Jian-guang, Wang Ai-hua. Development and application of phosphorus removal by crystallization technology[J]. *Energy Conservation Technology* 2006, 24(135): 63–69. (in Chinese)
- [9] 郭立萍, 白斌, 周晓靖. MAP 法处理化肥厂高浓度氨氮废水试验研究[J]. *新乡师范高等专科学校学报* 2006, 20(2): 31–32.  
Guo Liping, Bai Bin, Zhou Xiaojing. MAP method for treating high concentration ammonia nitrogen wastewater in fertilizer plant[J]. *Xinxiang Normal University Journal* 2006, 20(2): 31–32.
- [10] 王燕群. 鸟粪石结晶法回收废水中磷的研究[D]. 上海: 东华大学, 2008.  
Wang Yan-qun. Study on Phosphorus Recovery by Struvite Crystallization from Wastewater[D]. Shanghai: Donghua University, 2008. (in Chinese)
- [11] Battistoni P, Pavan P, Prisciandaro M, et al. Struvite crystallization a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants[J]. *Water Res*, 2000, 34(11): 3033–3041.
- [12] Bouropoulos N C, Koutsoukos P G. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions[J]. *Journal of Crystal Growth* 2000, 213(3–4): 381–388.
- [13] 霍守亮, 席北斗, 刘鸿亮, 等. 磷酸铵镁沉淀法去除与回收废水中氮磷的应用研究进展[J]. *化工进展* 2007, 26(3): 371–376.  
Huo Shou-liang, Xi Bei-dou, Liu Hong-liang, et al. Removal and recovery of nitrogen and phosphorus from wastewater by struvite crystallization[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, 26(3): 371–376. (in Chinese)
- [14] 汤琪, 罗固源, 季铁军, 等. 磷酸铵镁同时脱氮除磷技术研究[J]. *环境科学与技术* 2008, 31(2): 1–5.  
Tang Qi, Luo Gu-yuan, Ji Tie-jun, et al. Simultaneous removal of nitrogen and phosphorus by magnesium ammonium phosphate process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 31(2): 1–5. (in Chinese)