

问题探讨

磷酸铵镁法回收污泥上清液中磷元素的最优条件探究

孙连鹏^{1,3}, 谭锦欣¹, 叶挺进², 郭五珍², 欧伟松¹

(1.中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275; 2.佛山市水业集团有限公司, 广东 佛山 528000;
3. 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广东, 广州, 510275)

摘要:污泥中含有一定量的磷, 污泥在储泥池中停留一定时间将会释放大量的磷到上清液中, 因此采用磷酸铵镁法对储泥池污泥上清液中磷元素进行回收, 可有效回收磷, 提高资源利用。研究中探究了磷回收的最优条件。结果表明, 镁磷摩尔比为 1.2、终点 pH 为 8.3~9.0 时, 磷元素的回收率维持在 80% 以上, 可作为实际生产的控制条件, 而继续增大镁磷摩尔比和提高终点 pH, 对磷的回收率提高较小。同时分析反应生成沉淀物发现, 磷酸铵镁含量接近 50% 左右, 且以 $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ 单晶体为主要成分。

关键词:磷酸铵镁; 污泥; 磷回收; 最优条件

中图分类号: TQ340.68 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2015) 04-0032-03

RESEARCH ON EXPLORING THE BEST CONDITION OF RECYCLING PHOSPHORUS AS THE CRYSTALLIZATION OF MAGNESIUM AMMONIUM PHOSPHATE FROM SLUDGE SUPERNATANT

SUN Lian-peng^{1,3}, TAN Jin-xin¹, YE Ting-jin², GUO Wu-zhen², OU Wei-song¹

1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou, 510275, China; 2. Foshan Water Group, Foshan, 528000, China; 3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Guangzhou, 510275, China

Abstract: There is a certain amount of phosphorus in the sludge and it will be massive released to the supernatant after remaining in the sludge storage pool for certain time. Therefore, it's a highly efficient and effective method to recycle the Phosphorus from the sludge supernatant of the sludge storage pool by crystallization of magnesium ammonium phosphate. This research mainly explored the best condition of recycling phosphorus. From the results, the mole ratio of magnesium and phosphate controlled in 1.2 and terminal pH=8.3~9.0 were best conditions under which the removal efficiency of phosphorus could achieve above 80%. However, the increase of mole ratio of magnesium and phosphate could not obviously promote the removal efficiency of phosphorus in practical. The analysis of precipitation showed that the content of magnesium ammonium phosphate could reach about 50% and was the main ingredient of precipitation.

Key words: Magnesium Ammonium Phosphate; Sludge; Phosphorus recovery; Best condition

收稿日期: 2015-09-20

第一作者简介: 孙连鹏(1973.8), 中山大学环境科学与工程学院, 副教授, 博士, 从事水污染治理技术研究。

随着我国经济的飞速发展,磷矿面临资源短缺及开采费用高的双重压力^[1],探索新的磷资源利用途径显得尤为迫切。研究发现,生物强化除磷工艺产生的富磷剩余污泥中磷质量分数约为4%~9%^[2],而剩余污泥经过储存池的厌氧放置后,污泥上清液磷元素可达100 mg/L以上^[3],利用物理、化学等方法得到纯度高的沉淀产物,继而以工业原料的形式加以利用,可以实现对污泥中磷资源的有效利用^[4]。

磷酸铵镁法具有同时回收氮磷元素、回收产物经济价值高等特点,已成为国内外研究热点^[5-7]。目前磷酸铵镁法的研究主要集中在实验室阶段,在实际生产过程中的最优控制条件仍需进一步探究。磷酸铵镁生成反应一般在pH为8.5~9.0时易于进行^[8],同时保持 $Mg^{2+}:PO_4^{3-}$ 摩尔比在1~2比较合适^[9]。由于碱液和镁源投加量决定着该反应的运行成本,较优的定量反应条件对实现磷酸铵镁法的实际生产应用有重要的意义。为此,以实际生产储泥池中的富磷废水为原料,探究不同终点pH、不同镁磷摩尔比对磷酸铵镁法反应的影响,确定最优的生产控制条件。

1 材料与方法

1.1 材料

从佛山市镇安污水处理厂储泥池取出污泥,经过滤纸过滤后污泥上清液作为磷酸铵镁法回收磷元素的对象。经分析该上清液中,TP和氨氮的质量浓度分别为100~130 mg/L和60~130 mg/L,N:P摩尔比保持在1以上, Ca^{2+} 质量浓度为40~80 mg/L。

1.2 实验方法

室温条件下,在500 mL的烧杯中加入300 mL的储泥池污泥上清液,以NaOH调节pH,以 $MgCl_2$ 作为镁源利用磁力搅拌器进行搅拌反应30 min,然后静置沉淀,测定滤液中剩余氨氮、磷的含量,并计算出磷、氨氮的去除率。利用化学分析法测定鸟粪石纯度,同时利用扫描电镜,XRD等方法对沉淀物进行晶体成分分析。

2 结果与讨论

2.1 镁磷比的影响

分别控制溶液反应终点pH值为9.0和8.5,考察了不同镁磷摩尔比对磷酸铵镁法除磷效果的影

响,实验结果如图1和图2所示。

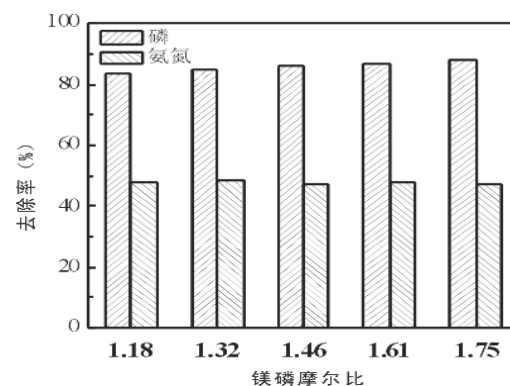


图1 终点pH=9.0下不同镁磷比的氮、磷去除率

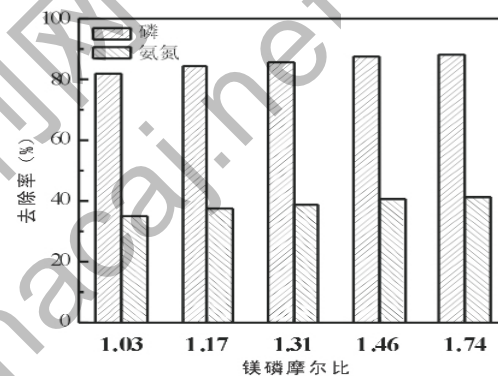


图2 终点pH=8.5下不同镁磷比的氮、磷去除率

由上述结果可以看出,在终点pH=9.0、镁源投加过量的条件下,储泥池污泥上清液在生成鸟粪石的过程中,溶液中的磷元素得到了很好的去除,去除率均达到了83%以上。同时,由于原始溶液中氨氮过量,在鸟粪石的生成过程中溶液中的氨氮只有部分得到去除。由图2可以看出,在终点pH=9.0条件下,随着镁磷摩尔比的增加,磷的去除率增长缓慢。在镁磷摩尔比为1.18:1时,污泥上清液中磷的去除率为84%左右,而增加镁磷摩尔比至1.75:1时,磷的去除率增加到88%左右,增幅不大,而氨氮去除率基本维持在48%左右。

在终点pH=8.5条件下,氨氮、磷元素随着镁磷摩尔比的增加呈现缓慢增加的趋势。在镁磷摩尔比为1.03:1时,氨氮和磷的去除率分别达到了82%和35%。提高镁磷摩尔比至1.17时,溶液中氨氮和磷的去除率分别提高了2%和3%左右。而镁磷摩尔比从1.17增加到1.74时,磷的去除率从84%增加到88%,氨氮的去除率从38%增加到41%,两者去除率均增长缓慢。

以上数据表明,过量的镁源对鸟粪石的生成有一定的促进作用,但作用不明显。在镁磷摩尔比为1:1.2以下时,溶液中80%以上的磷参与了鸟粪石生成反应得到去除,继续增大镁磷摩尔比,磷的去除率增长缓慢,在镁磷摩尔比为1.74时,磷的去除率增至88%。同时,由于溶液中钙离子等元素的存在,在鸟粪石的生成过程中,部分的磷元素参与了其他晶体的生成,导致鸟粪石纯度的下降。且从数据中看出,较高镁磷摩尔比条件下仍然无法很好的消除副反应的发生,从而提高鸟粪石生成纯度。因此,在实际生产中,考虑磷的去除率和药剂投加的成本,控制镁磷摩尔比在1.2左右较为合适。

2.2 终点 pH 的影响

控制镁磷摩尔比在1.2左右,研究了不同终点 pH 对磷酸铵镁法除磷效果的影响,实验结果如图3所示。

由图3可以看出,在终点 pH=7.9时,污泥上清液中已有大部分氮、磷元素参与鸟粪石生成反应,磷和氨氮的去除率分别达到了50%和20%左右,这说明了在较低 pH 条件下,鸟粪石晶体的形成已经开始,而随着溶液中 pH 的升高,更多的 OH⁻ 离子进入到溶液中来,引发更多的磷、氮元素

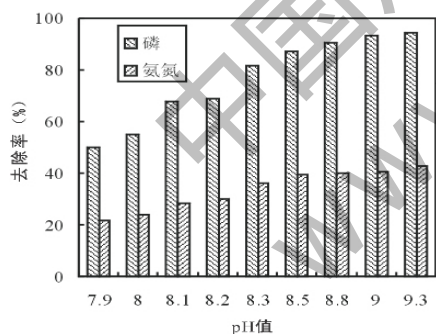


图3 不同终点 pH 条件下鸟粪石实验氮、磷去除率

参与反应,生成鸟粪石量也逐渐增大,导致污泥上清液中表现的磷和氨氮的去除率的提高。随着终点 pH 值的上升,磷和氨氮的去除率逐渐上升,在终点 pH=8.3时,磷的去除率已经接近80%,随着终点 pH 值的升高,磷的去除率进一步提高。在终点 pH=9.0时,磷的去除率超过90%以上,达到93.32%,但进一步提高终点 pH 值对磷的去除效果已无多大提升空间。对于氨氮的去除率,在终点 pH=8.3时,已达到36%以上,随着终点 pH 值的升高氨氮的去除率有一定的提高,在终点 pH=9.0

时,氨氮去除率达到40%以上。同时,由于在鸟粪石反应过程中氨氮是过量的,且在此条件下绝大部分的磷已参与反应得到去除,氨氮的去除率已无多大提升。

以上数据表明,终点 pH 条件对鸟粪石生成反应的影响是十分明显的,随着终点 pH 值的提高,参与鸟粪石反应的磷、氮元素也逐渐提高,在实际生产中要保证污泥上清液中80%~90%以上的磷参与反应,可通过投加碱液控制溶液反应终点 pH 值保持在8.3~9.0,而且提高溶液 pH 超过9.0以后,对鸟粪石的生成已无多大提升作用。

2.3 沉淀物分析

对磷酸铵镁反应生成沉淀进行化学分析,结果如图4所示:

由图5可以看出,取储泥池污泥上清液进行鸟粪石生成实验,纯磷酸铵镁结晶物占反应所得沉淀物接近50%左右,在终点 pH=8.3和 pH=9.0时,鸟粪石纯度分别为50.98%和46.58%,其中磷含量(以五氧化二磷算)分别为25.56%和

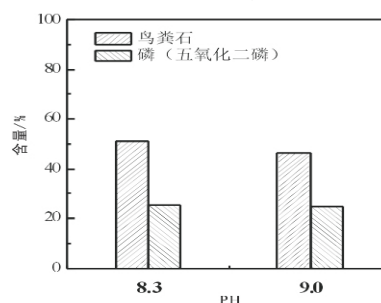


图4 沉淀物主要物质含量

24.72%。上述结果表明,通过投加镁源和碱液至污泥上清液中,其主要反应依然为鸟粪石的生成。此外由于污泥上清液中钙离子等其他物质的存在,导致主反应发生的同时,一些副反应也同时进行,造成了对磷元素等物质的竞争,同时污泥上清液中依然含有部分细小悬浮物质随反应物结晶成核的生长也沉淀下来,成为了沉淀物的一部分,进而导致了沉淀物中鸟粪石纯度的下降。总的来说,鸟粪石反应实现了对污泥上清液中磷元素的高回收率,而生成沉淀中含有接近一般的纯鸟粪石。

利用扫描电镜分析技术对沉淀物进行微观表面结构的分析。由扫描电镜图可以清晰看出,在终

(下转第26页)

“五水共治”开展和美丽乡村建设可以将上述一些技术引入农村雨水的利用上。利用可渗透路面排放、植物浅沟排放等完善雨水排放系统,修缮屋顶花园及雨水花园来利用雨水美化农村环境。

参考文献

- 1 USEPA.Low Impact Development(LID):A Literature Renew.United States Environmental Protection Agency[R].EPA - 841 - B - 00-005,Washington DC:United States Environmental Bioretention Agency,2000.
- 2 王耀阳,孙自亮,张琦智,阚宝顺.渗透排放一体生态雨水系统的

- 工程应用.中国给水排水,2010.8,Vol. 26,No. 16:58-59
- 3 DEBUSK K M,WYNN T M.Storm-water bioretention for runoff quality and quantity mitigation[J].Journal Of Environmental Engineering,2011,137(9):800-808.
 - 4 张伟,车伍,李俊奇,等.植被浅沟在城市雨水利用系统中的应用[J].给水排水,2008,32(8):33-37.
 - 5 张天宇,李杨.屋顶绿化——构建生态城市的新途径.2009,Vol.39, No.9:58-61
 - 6 车伍,李俊奇.城市雨水利用技术与管理[M].北京:中国建筑工业出版社,2006.

(上接第34页)

点 pH=8.3 和 pH=9.0 时,沉淀中均出现大量属于磷酸铵镁晶体特有的长方体块状。同时,除了该晶型晶体外,还掺杂着大量散落的、团块状无定形晶体。可见在磷酸铵镁晶体的成核、生长和沉淀过程的同时,也伴随着其他杂质晶体的沉淀析出。

利用 XRD 方法对生成磷酸铵镁沉淀进行分析,结果如图 6 所示:

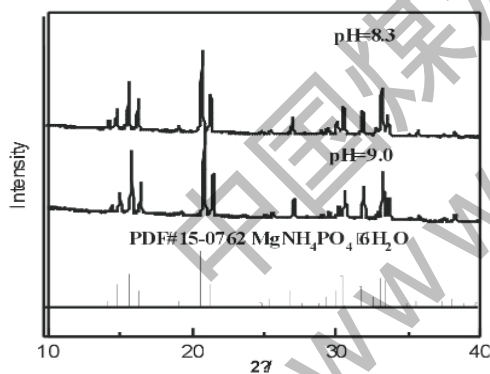


图 6 生成沉淀的 XRD 图

图 6 表明, pH=8.3 和 pH=9.0 时的结晶沉淀衍射峰图谱对照粉末衍射卡片 (PDF 标准卡片), 其图谱形状与 $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ (PDF 卡片 #15-0762) 的十分吻合, 各主峰在对应的 2θ 角, 如 15.81° 、 20.85° 和 30.60° 位置上均有体现。观察沉淀物中整段波峰图谱, 几乎在标准卡片每个出峰角度上均有对应的波峰。同时可以看出, 各峰段强度与标准卡片对比可发现其强度均有不同的变化, 说明在其生成的过程中, 该结晶沉淀物主要成分为 $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$, 同时也掺杂了部分其他物质, 这与上述化学分析法得出的结论十分一致。

3 结论

- 3.1 镁磷摩尔比为 1.2 时, 污泥上清液中磷元素的去除率达到 84 % 左右, 继续加大镁源投加量对磷的去除率无明显提高。实际生产中控制镁磷摩尔比为 1.2 左右较为合适。
- 3.2 反应最佳条件为终点 pH=8.3~9.0 时, 此时溶液中磷元素的去除率维持在 80 %~90 %, 继续提高终点 pH, 对磷的去除率提高不大。
- 3.3 终点 pH=8.3 和 pH=9.0 条件下, 生成沉淀物中鸟粪石含量分别为 50.98 % 和 46.58 %, 磷含量 (以 P_2O_5 计算) 分别为 25.56 % 和 24.72 %。

参考文献

- [1] 常苏娟,朱杰勇,等.世界磷矿资源形势分析[J].化工矿物与加工,2010,9:1-5.
- [2] Pijuan M, Guisasola A, Baeza J A, et al. Aerobic phosphorus release linked to acetate uptake: Influence of PAO intracellular storage compounds [J]. Biochemical Engineering Journal,2005,26(2/3):184-190.
- [3] 张杰,王印忠,等.污泥脱水滤液水质对以鸟粪石形式回收磷的影响[J].北京工业大学学报,2008,10:1084-1088.
- [4] 程振敏,魏源送,刘俊新.磷酸钙法回收污泥中磷的主要影响因素[J].中国给水排水.2009,25(7):22-25.
- [5] 郝晓地,衣兰凯,王崇臣,等.磷回收技术的研究现状及发展趋势[J].环境科学学报,2010,5:897-907.
- [6] 姚涛,蔡伟民,李龙海.磷酸铵镁法处理含氮磷废水研究进展[J].中国给水排水.2005,21(2):31-33.
- [7] 汤琪,季铁军,罗固源.SBR与MAP法联合处理磷酸盐工业废水的效能[J].中国给水排水.2010,26(23):6-9.
- [8] 郝晓地,甘一萍.排水研究新热点——从污水处理中回收磷[J].给水排水,2003,1:20-24.
- [9] 黄颖,林金清,等.鸟粪石法回收废水中磷的沉淀物的组成和晶型[J].环境科学学报,2009,2:353-359.