



推荐阅读:

[广西城市污水处理厂污泥产生及处置现状分析](#)

[平顶山市煤矿区土壤重金属污染程度评价](#)

[基于灰色关联分析法的宜昌市空气质量影响因素分析](#)

[废旧锂离子电池流向及管理现状调研](#)

[生物法处理气态污染物的研究现状与应用前景](#)

[环境敏感区农村生活污水处理工艺设计案例分析](#)

[氨法脱硫+低温 SCR 脱硝工艺在焦炉烟气净化中的应用](#)

[反渗透双膜工艺处理印染废水研究进展](#)

[重金属污染土壤修复技术研究进展](#)

[基于 SARIMA 模型的二氧化氮时间序列预测研究](#)

[碳基功能材料在土壤修复中的应用](#)

[虾蟹壳对水中刚果红吸附性能的研究](#)

[农村生活垃圾生物质热解和燃烧气相数值模拟](#)

[基于灰色 GM\(1, 1\)模型的成都市大气污染物浓度预测](#)

[江苏省非道路移动源大气污染排放清单研究](#)

[欧盟 15 国污水污泥产生量与处理处置方法对比](#)

[基于 Hydrus-1D 的粉煤灰堆场 Cr\(VI\)在包气带中迁移规律的研究](#)

[工业废水活性炭深度处理的研究](#)



移动扫码阅读

徐露露,刘辉,叶文凤,等.强化磷酸铵镁法回收源分离黄水中氮磷的试验研究[J].能源环境保护,2020,34(3):29-37.

XU Lulu, LIU Hui, YE Wenfeng, et al. Experimental study on recovery of nitrogen and phosphorus from source separated urine enhanced by magnesium ammonium phosphate precipitation process[J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(3): 29-37.

强化磷酸铵镁法回收源分离黄水中氮磷的试验研究

徐露露¹, 刘 辉², 叶文凤³, 刘振鸿¹, 陈 浩², 叶建锋^{2,*}

(1. 东华大学 环境科学与工程学院, 上海 201620;

2. 上海市环境科学研究院, 上海 200233;

3. 华东理工大学 资源与环境工程学院, 上海 200237)

摘要:为强化氮磷的回收与资源化利用,采用磷酸铵镁法处理源分离黄水。分析了 pH 值、Mg : N : P (摩尔比)、搅拌时间、搅拌速度、温度等因素对氮磷回收效果的影响,考察了 pH 值调节方式对氮磷回收的强化作用。结果表明:pH 值调节方式和 Mg : N : P 是影响氮磷回收效果的主要因素;改善 pH 值的调节方式可以提高氮磷回收率并节省镁源和磷源的投加;在初始 pH 值为 9 且首次反应结束后 pH 值回调至 9、Mg : N : P = 1.1 : 1 : 1 的条件下,氮、磷回收率分别达到 82.6% 和 94.5%,获得的沉淀晶体呈斜方晶型且杂质较少。

关键词:源分离黄水;氮磷回收;pH 调节方式;化学沉淀法;鸟粪石

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:1006-8759(2020)03-0029-09

Experimental study on recovery of nitrogen and phosphorus from source separated urine enhanced by magnesium ammonium phosphate precipitation process

XU Lulu¹, LIU Hui², YE Wenfeng³, LIU Zhenhong¹, CHEN Hao², YE Jianfeng^{2,*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China;

3. School of Resources and Environmental Engineering, East China University
of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Magnesium ammonium phosphate precipitation process was used for source separated urine treatment to improve the recovery and resource utilization of nitrogen and phosphorus. The effects of pH, Mg : N : P (molar ratio), stirring time, stirring speed, and temperature on the recovery of nitrogen and phosphorus were analyzed, and the effect of pH adjustment method on enhancing nitrogen and phosphorus recovery was investigated. The results showed that pH adjustment method and Mg : N : P (molar ratio) were the main impact factors. Changing the pH adjustment method could improve the recovery of nitrogen and phosphorus and reduce the dosage of magnesium source and phosphorus source. The recovery rates of nitrogen and phosphorus were 82.6% and 94.5%, respectively, when the initial pH was 9, the pH was adjusted back to 9 again after the first reaction, and the Mg : N : P (molar ratio) is 1.1 : 1 : 1. Mo-

收稿日期:2020-03-27

基金项目:国家重点研发计划(2018YFD1100502-02, 2017YFE0135500);上海自然科学基金(19ZR1443700, 19ZR1443800);国家自然科学基金(51908355);上海科技创新行动计划(19DZ1204500)

第一作者简介:徐露露(1994-),女,河南洛阳人,硕士研究生,主要研究方向为废水资源化。E-mail: xululu202094@163.com

通讯作者简介:叶建锋(1976-),男,上海人,高级工程师,研究方向为废水资源化利用,排水系统中的环境科学问题。E-mail: yejf99@gmail.com

reover, the precipitation crystals which obtained in the above process were orthorhombic with less impurities.

Key Words: Source separated urine; Recovery of nitrogen and phosphorus; pH adjustment method; Chemical precipitation; Struvite

0 引言

近年来,无论城镇还是农村地区,污水源分离分散式处理技术因其灵活多变、资源化率高等特点逐渐成为研究热点。据统计,成年人每天的黄水(尿液)排放量约为1~1.5 L/人,年均排放量约500 L,儿童约为成人的一半^[1]。黄水排放量仅占生活污水的1%,却贡献了生活污水中80%的氮、50%的磷和90%的钾^[2],而污水处理系统中超过70%的负荷压力来源于氮、磷的去除^[3]。磷属于不可再生资源,世界生产的磷矿石以 P_2O_5 计,可开采寿命约400年,而我国磷资源估计将在2127年开采完毕^[4],仅我国每年因排泄物排入污水管网损失的磷含量就高达 150×10^4 t^[5],约占我国2014年磷肥生产量的20.4%。因此,将黄水进行源分离收集并回收其中的氮磷,可以有效降低排入污水管网的氮磷负荷,且就近从源分离黄水中回收氮磷较混合生活污水回收更经济有效。

人体排泄物包括黄水(尿液)和褐水(粪便),黄水中氮、磷、钾等无机盐含量较高,有机碳含量较低;褐水中则含有较高的有机碳^[6]和大量的病原体。将黄水和褐水从源头分离,可避免黄水受到病原体污染,有利于对其进行资源化回收。目前,源分离技术已在德国、澳大利亚、肯尼亚^[7-9]等国家推广使用,我国山东、北京等地^[10-11]也在试点推行,该技术的推广使用有利于降低纳入排水管网的氮磷负荷,改善污水厂污染物去除性能并降低能耗,缓解水体富营养化现象,同时便于资源回收,实现水、营养物质和能量的闭位循环^[11]。2015年以来,随着“厕所革命”在我国的广泛开展和源分离厕所的不断推广,源分离黄水的资源化处理是目前亟需解决的问题之一。

目前源分离黄水资源回收主要有黄水腐熟、离子交换、微藻培养和鸟粪石沉淀等方法^[9,12-16],而鸟粪石($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$)沉淀法因可以同时回收氮磷而被广泛关注^[17-23],但将其应用于源分离黄水中氮磷回收的研究较少。本研究采用磷酸铵镁沉淀法,在单因素实验的基础上优化工艺关键因素组合,通过强化pH提高黄水中氮磷的回收

率,并考察不同条件下的鸟粪石特性,以确定回收最佳工艺条件,以便为源分离黄水氮磷回收技术的推广提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用源分离黄水,其组分如表1所示^[23],试验用镁源为氯化镁($MgCl_2 \cdot 6H_2O$),磷源为磷酸氢二钠($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$),均为分析纯。

表1 黄水的配置

mmol/L		mmol/L	
参数	浓度	参数	浓度
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	3.2	$C_6H_{12}O_6$	9.7
KH_2PO_4 (以P计)	37.1	NaCl	78.7
NH_4Cl (以N计)	43.6	Na_2SO_4	16.2
KCl	21.5	/	/

1.2 试验方法

鸟粪石试验装置(图1)由有机玻璃制成,有效容积约3 L,反应器上部为圆柱状,下部为漏斗状,侧面为斜板状。进水由反应器顶部注入,外加镁源和磷源由蠕动泵导入,经机械搅拌器搅拌反应后,沉淀累积在漏斗区,挡板可降低圆柱区的紊流对漏斗区沉淀的影响,打开漏斗区阀门可排出沉淀,出水经斜板区的阀门流出。模拟黄水进水量为2 L,不同工艺参数下均启动3组相同的装置进行重复试验。

本试验选取pH值、Mg:N:P摩尔比、搅拌时间、搅拌速度和温度5个因素作为优化模拟黄

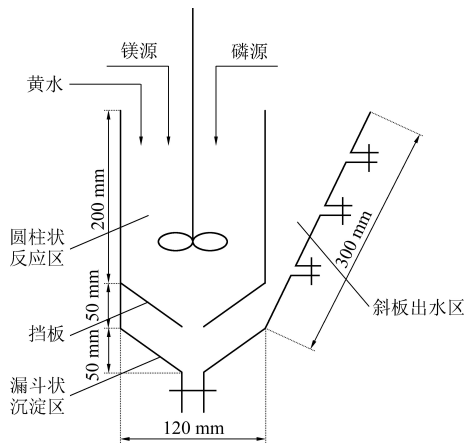


图1 鸟粪石反应装置

水氮磷回收率的影响因素。模拟黄水 pH 值的调节采用 10 mol/L 的 NaOH 和 1 mol/L 的 HCl 溶液,外加镁源和磷源分别溶解在 100 mL 蒸馏水中,通过蠕动泵同时加入鸟粪石反应装置内。本

研究采用单因素试验和正交试验优化工艺条件。

1.2.1 单因素优化试验

采用批次实验研究各因素对黄水的鸟粪石结晶过程,具体的试验设计见表 2。

表 2 单因素优化试验设计

试验变量	反应器工艺参数设置					
	初始 pH	Mg : N	P : N	搅拌时间 /min	搅拌速度 /(r · min ⁻¹)	温度 /℃
初始 pH	8~12	1 : 1	1 : 1	20	150	25
Mg : N	10.5	0.9~1.4	1 : 1	20	150	25
P : N	10.5	1 : 1	0.9~1.4	20	150	25
搅拌时间	10.5	1.1 : 1	1 : 1	10~60	150	25
搅拌速度	10.5	1.1 : 1	1 : 1	20	50~300	25
温度	10.5	1.1 : 1	1 : 1	20	150	10~38

1.2.2 多因素正交试验

根据单因素优化试验中 5 个因素对氮磷回收效果的影响程度,正交试验选取 pH 值、Mg : N : P 摩尔比、搅拌速度作为试验因素,每个因素各取三个水平,结合单因素优化试验结果,设计正交试验。

1.2.3 pH 调节方式试验

设置黄水初始 pH 值分别调至 8、9、10、10.5、11 和 12 的实验组,通过外加镁源和磷源调整反应器的 Mg : N : P 摩尔比为 1.1 : 1 : 1,设置机械搅拌器转速为 150 r/min,搅拌反应 20 min 后静置沉淀 10 min。在首次反应结束时,用 10 mol/L 的 NaOH 溶液将 pH 值低于 9 的均调至 9,不再添加镁源和磷源,继续以 150 r/min 的速度搅拌 20 min。

1.3 分析方法

模拟黄水的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度分别采用纳氏试剂分光光度法和钼锑抗分光光度法测定;pH 值采用便携式 pH 计(Sartorius PB-10)测定;沉淀产物用 0.45 μm 的滤膜过滤,并用超纯水润洗三次后置于 38 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱(DHG-9145A)中干燥 48 h,干燥后的产物利用 SEM-EDX(S-4800)和 FTIR(Nicolet is 50)分析沉淀的表面特征及元素组成。

2 结果与讨论

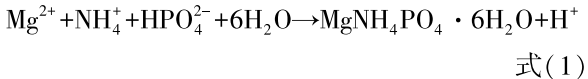
2.1 磷酸铵镁法工艺参数对源分离黄水中氮磷回收的影响

在批次实验中,首先对影响磷酸铵镁法的工艺参数 pH、Mg : N : P 摩尔比、搅拌时间、搅拌速

度和温度因素对源分离黄水中氮磷的回收效果进行了讨论,试验结果如图 2 所示。

2.1.1 初始 pH 值

沉淀反应在碱性条件下进行,同时伴随有 H^+ 产生,如式(1)所示。当初始 pH 值在 8~12 变化时,氮磷回收率的差值最大可达 41.8%和 57.6%。随着初始 pH 值的增加,氮磷的去除率呈现逐渐升高的趋势,但当 pH 值为 12 时,氨氮的回收率有所降低,磷的回收率稳定在 90%以上。当溶液初始 pH 值为 8 时,磷源($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)中的 H^+ 及反应产生的 H^+ 会破坏碱性条件,抑制鸟粪石的生成。反应结束时体系的 pH 值如表 3 所示,调节初始 pH 为 8 和 9 时,最终体系的 pH 值都下降至 6.2 左右,酸性条件下,鸟粪石结晶反应不能够顺利进行,因此氮磷的回收率较低。随着 pH 值不断升高,溶液中部分氨氮挥发,同时 Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} 生成溶度积更小的 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等^[24],导致鸟粪石的纯度降低,因此在 pH 值为 12 时氮磷回收率均略微下降。



模拟黄水初始 pH 值约为 4.5,与新鲜黄水的 pH 接近^[25],采用碱性试剂将 pH 值调节至碱性 8~12,其过程消耗的 NaOH 量如表 3 所示。由图 2 可知,在 pH 值为 10.5 时,氨氮的回收率最高,达到 76%,比 pH 值为 11 时高 1.7%。磷的回收率为 92.4%,比 pH 值为 11 时低 3.6%。在试剂消耗方面,调节 pH 值 10.5 和 11 所使用 NaOH 的量分别为 3.09 g/L 黄水和 3.55 g/L 黄水。因此可见,氮磷回收的最佳 pH 条件为 10.5。

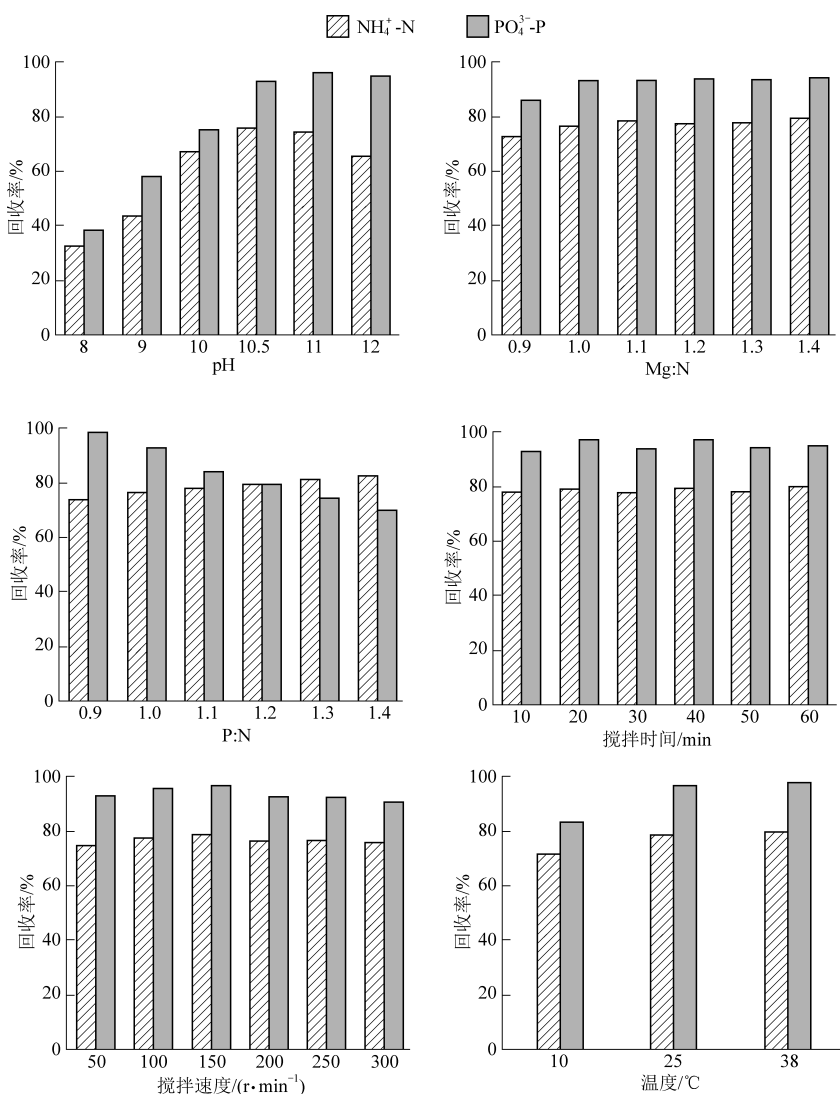


图2 工艺参数对源分离黄水氮磷回收效果的影响

表3 反应结束时的 pH 及消耗 NaOH 溶液的量

g/L 黄水					
初始 pH	结束时 pH	NaOH 用量	初始 pH	结束时 pH	NaOH 用量
8	6.23	1.64	10.5	7.72	3.09
9	6.23	2.00	11.0	9.00	3.55
10	6.88	2.73	12.0	11.55	4.55

2.1.2 Mg : N : P 摩尔比

黄水中通常含有较多的氮, Mg 和 P 的含量相对较少。模拟黄水中 Mg : N : P 摩尔比为(0.073 : 1 : 0.85), 氮含量相对过剩, 由此通过向黄水中添加镁源和磷源以促进鸟粪石的生成, 提高黄水中氮磷的回收率。

(1) Mg : N 摩尔比

溶液中的镁源除了和 NH_4^+ 以及 PO_4^{3-} 等共同反应生成鸟粪石外, 还可能与其他离子如 OH^- 、

PO_4^{3-} 等反应生成沉淀。氮磷的回收率随着镁氮比的升高而升高, 并趋于平稳。当 Mg : N 摩尔比为 1.0 时, 氮磷的回收率分别为 76.2% 和 92.4%。进一步提高镁氮摩尔比至 1.1 时, 氮磷的回收率分别提高到 78.5% 和 93.1%, 此时 NH_4^+-N 和 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 等的残余浓度约为 109 mg/L 和 84 mg/L。继续提高镁氮摩尔比, 氮磷的回收率趋于稳定, 稍过量的镁源有助于氮磷的回收。从氮磷的回收和药剂成本的因素综合考虑, 工艺运行中采用 Mg : N 摩尔比为 1.1 : 1。

(2) P : N 摩尔比

在研究的比例范围内, 随着磷投量的增加, 氮的回收率逐渐增加, 但磷回收率受到影响。当 P : N 摩尔比为 0.9 时, 磷的回收率高于 90%, 此时氨氮的回收率为 73.5%。继续增加磷投加量使摩尔比为 1.0 时, 氮磷回收率分别为 76.2% 和 92.4%。当 P : N 摩尔比大于 1.0 时, 氨氮回收率

高于 75%,但磷回收率在 85%以下。

通过投加磷源提高氮磷的整体回收率,回收的磷包括黄水本身的磷以及外加磷源,本研究对溶液中磷的变化量做了平衡计算。以黄水原水为基准,P : N 摩尔比为 0.9、1.0、1.1、1.2、1.3 和 1.4 时,进水中磷的投加量增量分别为 60、183、306、429、552 和 675 mg/L(以 P 计),反应结束后 P 的剩余量分别为 18.6、94.1、216.2、311.2、413.1、519.5 mg/L。磷的回收量与原水中磷的差值即外加磷源的反应量,外加磷源的剩余量分别为 18.2、93.7、216.2、311.1、413.3、519.7 mg/L,和反应结束后 P 的剩余量相比,二者相差甚微,因此磷回收率的下降主要由于磷的过量投加所致。综合以上分析可知,当 Mg : N : P 的摩尔比为 1.1 : 1 : 1 时,能够获得较高的氮磷回收,最佳条件下氨氮的回收率为 78.5%,磷的回收率为 93.1%。

2.1.3 搅拌时间和温度

反应开始时氮磷浓度很高,反应动力大,鸟粪石晶体可以迅速生成,在 10~20 min 内即反应完全,后续增加搅拌时间,氮磷回收率无明显提高。搅拌时间为 40 min 时氮磷回收率相对于搅拌时间为 20 min 时,仅提高了 0.4%和 0.1%,因此较长的搅拌时间对氮磷回收率的提高贡献不大,并且需要较大的反应器体积。不同搅拌速度下,氨

氮回收率均高于 74%,磷的回收率均高于 90%。当搅拌速度在 50~300 r/min 变化时,氮磷回收率的变化不大,最大差值分别为 4%和 6.5%。搅拌速度的提升有助于增加溶液中离子的碰撞概率和鸟粪石形成^[26],但搅拌速度过高时,不但会形成大量的晶核,而且会打乱已形成的沉淀体系^[27],降低氮磷回收率且不利于大尺寸鸟粪石的生成^[27-28]。因此 100~150 r/min 是比较适宜的搅拌速度。

此外,通过将温度控制在低温(10℃)、室温(25℃)和高温(38℃)条件,分别模拟冬季、春秋以及夏季温度环境。在低温时氮磷回收率较低,氨氮和磷的回收率分别为 71.8%和 83.3%;室温和高温条件下氮磷回收率均较高(氨氮回收率分别是 78.7%和 79.6%,磷的回收率分别是 96.6%和 97.6%),且相差不大,说明非低温条件下温度对氮磷回收率影响不大。因此,在实际应用时,应考虑低温环境运行时的保温措施以提高氮磷的回收效率。

2.1.4 多因素正交试验优化

(1) 氮磷回收效果

根据单因素影响试验,选取 pH、Mg : N、P : N 以及搅拌速度为影响因素,采用 $L_9(3^4)$ 正交表安排四因素三水平试验方案。各影响因素水平设置及试验经过如表 4 所示。

表 4 正交试验方案及结果

试验号	因素			试验结果		
	pH	Mg : N	P : N	搅拌速度 /($r \cdot \min^{-1}$)	氨氮回收率 /%	磷回收率 /%
1	10.0	1.0	0.9	100	68.4	86
2	10.0	1.1	1.0	150	69.1	78.7
3	10.0	1.2	1.1	200	72.2	75.2
4	10.5	1.0	1.0	200	76.9	94.1
5	10.5	1.1	1.1	100	80.1	88.7
6	10.5	1.2	0.9	150	72.5	99.5
7	11.0	1.0	1.1	150	76.3	90.9
8	11.0	1.1	0.9	200	68.2	99.7
9	11.0	1.2	1.0	100	77.4	99.4

正交试验的氨氮回收率介于 68%~81%,磷回收率在 75%以上,采用极差分析法对氮磷回收效果进行分析,结果如表 5 所示。从正交试验结果可以看出,pH 值对磷酸铵镁沉淀法回收氮磷的影响最大,其次是 P : N 摩尔比,这一结果与前人结论相近^[22]。氮回收的最优组合条件为 pH=10.5, Mg : N : P=1.2 : 1 : 1.1,搅拌速度为 100 r/min。

而 pH=11, Mg : N : P=1.2 : 1 : 0.9,搅拌速度为 100 r/min 时磷的回收效果最佳。在氨氮回收最优组合下,Mg : N : P 的摩尔比为 1.2 : 1 : 1.1,稍过量的镁源和磷源有助于氮回收^[23],但磷源反应不完全造成出水中磷含量较高,此时氮磷回收率分别为 80.3%和 87.9%;在磷回收最优组合下, Mg : N : P 摩尔比为 1.2 : 1 : 0.9,磷源不足且镁

源过量,过量的镁源或氮源都促进鸟粪石的生成^[21],提高磷的回收率,此时磷回收率高达 99.3%,但氨氮回收率仅为 69.3%。相比而言,氨氮

回收的最优条件下氮磷回收率均在 80%~90%,更适宜同时回收氮磷。

表 5 正交试验结果极差分析

氨氮回收效果					磷回收效果				
水平	pH	Mg : N	P : N	搅拌速度	水平	pH	Mg : N	P : N	搅拌速度
	A	B	C	D		A	B	C	D
K1	209.7	221.6	209.1	225.9	K1	239.9	271.0	285.2	274.1
K2	229.5	217.4	223.4	217.9	K2	282.3	267.1	272.2	269.1
K3	221.9	222.1	228.6	217.3	K3	290.0	274.1	254.8	269.0
k1	69.9	73.9	69.7	75.3	k1	80.0	90.3	95.1	91.4
k2	76.5	72.5	74.5	72.6	k2	94.1	89.0	90.7	89.7
k3	74.0	74.0	76.2	72.4	k3	96.7	91.4	89.7	89.7
R	6.6	1.6	6.5	2.9	R	16.7	2.3	5.4	1.7
主次顺序 pH>P : N>搅拌速度>Mg : N					主次顺序 pH>P : N>Mg : N>搅拌速度				
优水平	A2	B3	C3	D1	优水平	A3	B3	C1	D1
优组合	A2B3C3D1				优组合	A3B3C1D1			

(2) 沉淀物特性分析

在 500 倍的放大条件下的 SEM 图像如图 3

所示。

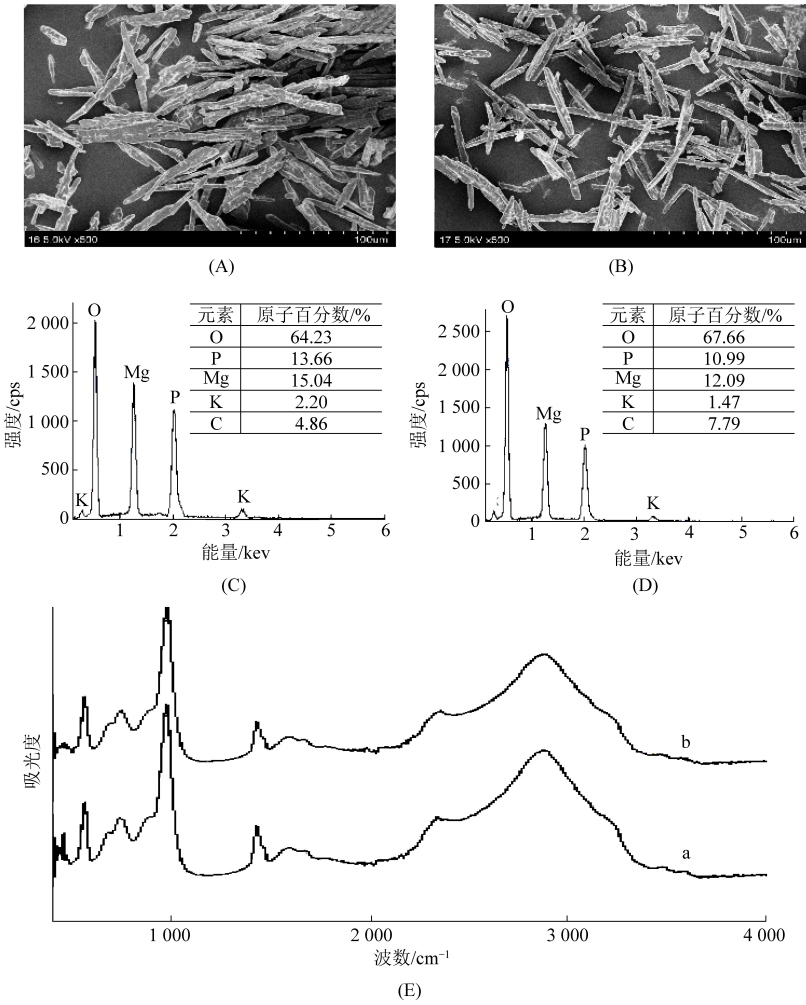


图 3 正交试验最优条件下沉淀物的 SEM-EDX 图(ABCD)和 FTIR 图(E)

氮回收最优条件(图 3A)和磷回收最优条件(图 3B)获得的沉淀均为棒状,并有分叉现象,前者晶体较为粗大,粒径在 50~100 μm 。EDX 分析显示,氮回收最优条件(图 3C)和磷回收最优条件(图 3D)所得沉淀中的主要元素均为 O、Mg、P,并有少量的 K 和 C,后者中的 K 和 C 元素的质量占比略高,此现象可能是由氮、磷回收最佳条件的 pH 值不同造成的。理论上磷酸铵镁沉淀的 Mg:P 摩尔比为 1:1,但氮、磷回收最优条件所得沉淀中 Mg:P 摩尔比均为 1.1 左右,镁含量高于磷含量说明沉淀中除磷酸铵镁外还有其他含镁但不含磷的沉淀,如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$;沉淀中含有 K 说明可能有少量钾系鸟粪石产生。氮回收最优条件(图 3E-a)和磷回收最优条件(图 3E-b)获得的沉淀产物的 FTIR 谱图与磷酸铵镁相近^[19,21,29],在 460、565 和 978 cm^{-1} 附近检测到显著的 PO_4^{3-} 特征吸收峰,在 1 435 cm^{-1} 附近检测到 NH_4^+ 的特征峰,在

2 500~3 700 cm^{-1} 波段为结合水的特征峰。

2.2 pH 值调节方式对磷酸铵镁法回收源分离黄水中氮磷的影响

2.2.1 pH 调节方式对氮磷回收效果的影响

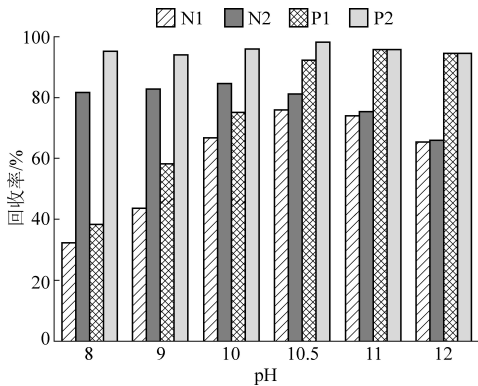
由正交试验结果可知,pH 是影响磷酸铵镁法氮磷回收效率的关键因素。在仅调节黄水初始 pH 的运行工艺下,当初始 pH 值为 8~10.5 时,体系反应结束后的 pH 值均有所降低,导致鸟粪石结晶过程不能充分进行,工艺优化后反应结束仍有 N 和 P 残留(107 mg/L 和 84 mg/L)。因此,本研究对反应结束后体系的 pH 值均调回至 9,不再添加镁源和磷源,继续以 150 r/min 搅拌 20 min,考察 pH 值调节方式对氮磷回收的强化作用。

反应过程中随着鸟粪石的生成伴随有 H^+ 的产生,反应体系中的 pH 值变化和调碱用量如表 6 所示。

表 6 反应体系中 pH 值的变化

初始 pH 值	首次结束时 pH 值	最终 pH 值	第二次调节 NaOH 用量 /($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	NaOH 总用量 /($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
8.0	6.23	8.30	1.82	3.46
9.0	6.23	8.20	1.45	3.45
10.0	6.88	8.40	0.64	3.37
10.5	7.72	8.95	0.33	3.42
11.0	9.00	9.02	0	3.55
12.0	11.55	11.55	0	4.55

初始 pH 值为 8~10.5 时,体系 pH 下降较为明显。最佳初始 pH 为 10.5,氨氮和磷的回收率为 78.7% 和 96.6%,体系中剩余氮磷的含量分别为 107 mg/L 和 84 mg/L。改变 pH 值调节方式后,黄水中氮磷回收率如图 4 所示。



初始 pH 值为 8~10.5 时,氮磷的最终回收率均都有明显提高,氨氮回收率均高于 81%,磷回收率均高于 94%,初始 pH 值为 11 和 12 时,氮磷的最终回收率与首次结束时的回收率基本一致,磷回收率高于 94%,但氨氮回收率较低,均小于 80%。与只调节初始 pH 值的方法相比,两次调节 pH 的方式对氮磷的回收率提高较为明显,两次调节 pH 为 9 时,氮磷的回收效率可达到 82.6% 和 94.5%,反应结束后黄水中剩余氮磷的含量进一步降低,约为 100 mg/L 和 20 mg/L,其耗碱量与仅调节 pH 为 10.5 时相差不大,因此在实际应用中可通过改变 pH 值的调节方式强化氮磷的回收。

2.2.2 不同初始 pH 及不同 pH 调节方式下沉淀产物的特征分析

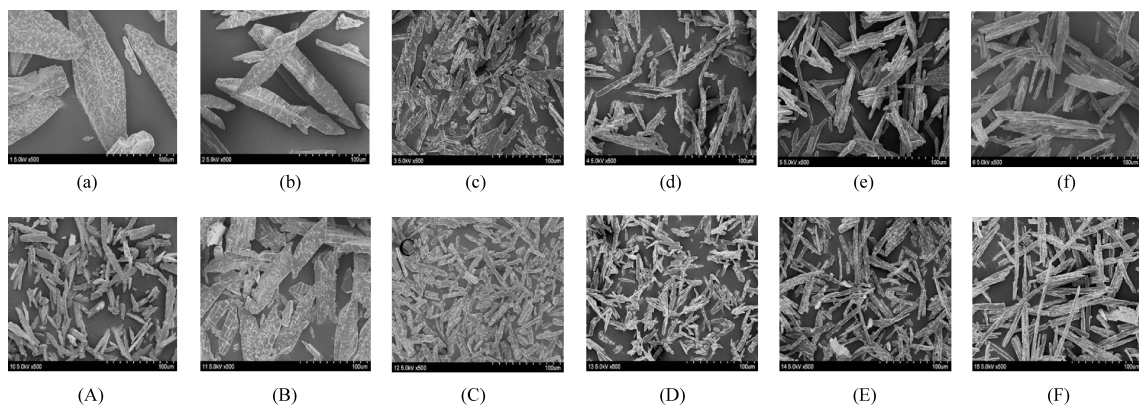
鉴于两次调节 pH 方式时,各 pH 下氮磷的最终回收率和耗碱量相差不大,因此需进一步对所获沉淀的特性进行分析对比。在 500 倍条件下对只调节初始 pH 值获得的沉淀产物进行扫描电镜

注:N1 为首次反应结束后溶液中氨氮回收率;N2 为再次反应后溶液中氨氮最终回收率;P1 为首次反应结束后溶液中的磷回收率;P2 为再次反应后溶液中磷的最终回收率。

图 4 pH 调节方式对强化氮磷回收效果的影响

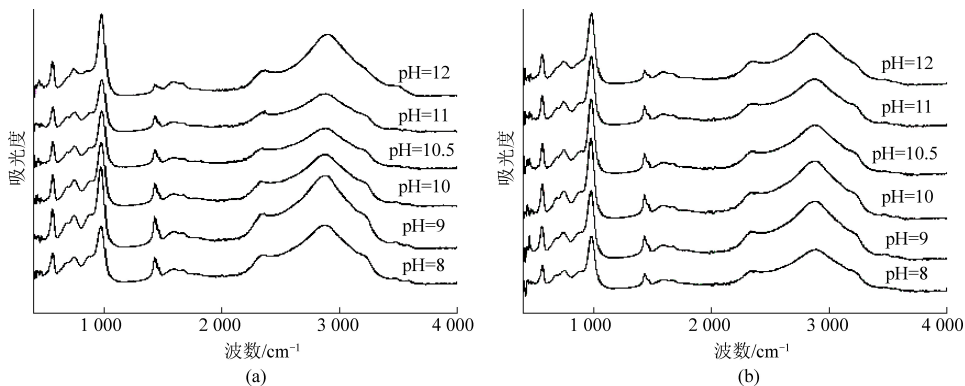
分析(图 5a~f),随着 pH 值的升高,晶体形状和尺寸均有所改变,pH 值为 8 和 9 时,晶体为 150~300 μm 的标准斜方晶型,当 pH 值介于 10~11 时,晶体为棒状,pH 值为 12 时,晶体变为细长的针形,棒状和针形的沉淀尺寸均介于 50~100 μm 。二次调节 pH 值获得的沉淀产物扫描电镜结果(图 5A~F)显示,两次调节 pH=9 的条件下晶体的尺寸相对较大,其余 pH 条件下与只调节初始 pH 值时晶型变化趋势一致,晶体尺寸与对应的单次调节 pH 值相比显著减小,均介于 20~100 μm 。FTIR 分析结果显示(图 6),不同初始 pH(图 6a)

和不同 pH 调节方式(图 6b)下的沉淀产物的红外光谱变化一致,均与磷酸铵镁相近^[19,21,29],在 pH 值 8~12 的条件下产生的沉淀均在 460、570 和 970 cm^{-1} 附近检测到显著的 PO_4^{3-} 特征吸收峰,说明沉淀中含有磷酸盐成分,在 1 435 cm^{-1} 附近检测到 NH_4^+ 的特征峰,但峰强随着初始 pH 值的增加逐渐减弱,说明不同 pH 时磷酸铵镁含量不同,在 pH 值为 12 时含量最低,在 2 500~3 700 cm^{-1} 波段为结合水的特征峰,说明产物中包含 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 和 H_2O 基团。



注:a~f 为仅调节初次 pH 8、9、10、10.5、11 和 12;A~F 为两次调节方式:初始 pH 8、9、10、10.5、11 和 12,第二次 pH 调为 9

图 5 不同 pH 值调节方式下沉淀物的 SEM 图



注:a 为不同 pH 值下沉淀物的 FTIR 图;b 为不同 pH 值调节方式下沉淀物的 FTIR 图

图 6 不同 pH 值及调节方式下沉淀物的 FTIR 图

通过对比单因素试验和正交试验的优化结果,pH 是磷酸铵镁法工艺的关键影响因素,pH 调节方式的优化可以强化氮磷的回收效率。基于氮磷回收效率和沉淀特性的考虑,在相同的设备条件和镁源磷源投加条件下,两次调节 pH 为 9 的方式,可以获得较高的氮磷回收效率和较好的鸟粪石晶体。

3 结论

(1)pH 和 $\text{Mg}:\text{N}:\text{P}$ 摩尔比是影响源分离黄

水氮磷回收的关键因素,搅拌速度的最佳范围是 100~150 r/min ,搅拌时间为 20 min。

(2)单因素实验获得最佳操作条件为 $\text{pH}=10.5$, $\text{Mg}:\text{N}:\text{P}=1.1:1:1$,氮磷回收率分别为 78.7%和 96.6%;正交实验的最佳操作条件为 $\text{pH}=11$, $\text{Mg}:\text{N}:\text{P}=1.2:1:1.1$,氨氮和磷回收率可达到 80.3%和 87.9%。

(3)两次调节 pH 至 9, $\text{Mg}:\text{N}:\text{P}=1.1:1:1$ 的条件下,氮磷回收效果优于单因素和正交最佳操作条件下的氮磷回收效果,分别可达 82.6%和

94.5%。

(4) 沉淀的主要成分是磷酸铵镁, 晶体呈棒状, 纯度较高, 含有大量的 Mg、P、O 元素, 沉淀中含有少量的磷酸镁钾、氢氧化镁等杂质。

(5) 为高效回收源分离黄水中的氮磷, 需投加镁源和磷源, 因此如何进一步降低运行成本是磷酸铵镁沉淀法未来研究的重要方向。

参考文献

- [1] Karak T, Bhattacharyya P. Human urine as a source of alternative natural fertilizer in agriculture: A flight of fancy or an achievable reality [J]. Resources, Conservation & Recycling, 2010, 55 (4): 400-408.
- [2] Pronk W, Palmquist H, Biebow M, et al. Nanofiltration for the separation of pharmaceuticals from nutrients in source-separated urine [J]. Water Research, 2006, 40 (7): 1405-1412.
- [3] Weitzman M L. On modeling and interpreting the economics of catastrophic climate change [J]. The Review of Economics and Statistics, 2009, 91 (1): 1-19.
- [4] 侯翠红, 李英翔, 许秀成, 等. 磷资源可持续利用新模式研究 [J]. 化工矿物与加工, 2017, 46 (5): 1-3+67.
- [5] Liu X, Sheng H, Jiang S, et al. Intensification of phosphorus cycling in China since the 1600s [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2016, 113 (10): 2609-2614.
- [6] 徐康宁. 基于磷和钾回收的黄水资源化处理技术研究 [D]. 北京: 清华大学, 2011: 1-4.
- [7] Blume S, Winker M. Three years of operation of the urine diversion system at GTZ headquarters in Germany: user opinions and maintenance challenges [J]. Water Science and Technology, 2011, 64 (3): 579-586.
- [8] Abeysuriya K, Fam D, Mitchell C. Trialling urine diversion in Australia: technical and social learnings [J]. Water Science and Technology, 2013, 68 (10): 2186-2194.
- [9] Tarpeh W A, Wald I, Omollo M O, et al. Evaluating ion exchange for nitrogen recovery from source-separated urine in Nairobi, Kenya [J]. Development Engineering, 2018, 3: 188-195.
- [10] 赵军营, 任培培, 徐学东. 源分离农村卫生厕所冲水灌溉利用技术研究 [J]. 安徽农业科学, 2014, 42 (16): 5175-5185.
- [11] 郝晓地, 衣兰凯, 仇付国. 源分离技术的国内外研发进展及应用现状 [J]. 中国给水排水, 2010, 26 (12): 1-7.
- [12] 徐康宁, 李继云, 张驰, 等. 尿液废水腐熟肥化技术研究 [J]. 中国给水排水, 2013, 29 (15): 14-18.
- [13] 常园园. 尿液和城市废水应用于微藻的培养 [D]. 杭州:

浙江大学, 2013: 21-37.

- [14] Aguado D, Barat R, Bouzas A, et al. P-recovery in a pilot-scale struvite crystallisation reactor for source separated urine systems using seawater and magnesium chloride as magnesium sources [J]. Science of the Total Environment, 2019, 672: 88-96.
- [15] Pradhan S K, Mikola A, Heinone-Tanski H, et al. Recovery of nitrogen and phosphorus from human urine using membrane and precipitation process [J]. Environmental Management, 2019, 247: 596-602.
- [16] 李秋成. 磷酸铵镁结晶法回收废水中高浓度氮磷技术研究 [D]. 南京: 南京大学, 2012: 23-39.
- [17] 商平, 郝永俊, 刘涛利, 等. 改性蛭石结合鸟粪石沉淀法回收垃圾渗滤液中氨氮的实验研究 [J]. 环境工程学报, 2012, 6 (2): 523-528.
- [18] 袁鹏, 宋永会, 袁芳, 等. 磷酸铵镁结晶法去除和回收养猪废水中营养元素的实验研究 [J]. 环境科学学报, 2007, 27 (7): 1127-1134.
- [19] 邓玉君, 叶志隆, 叶欣, 等. 流化床造粒法回收猪场废水中氮磷: 鸟粪石颗粒的形貌与组成 [J]. 环境工程学报, 2016, 10 (6): 2933-2939.
- [20] 李志, 李咏梅. 污泥发酵液主要成分对鸟粪石结晶法回收磷的影响 [J]. 环境工程学报, 2018, 12 (11): 3053-3061.
- [21] 畅萧, 曾薇, 王保贵, 等. 从剩余污泥厌氧发酵上清液中以鸟粪石形式回收磷 [J]. 环境科学, 2019, 40 (9): 4169-4176.
- [22] 陆奥运. 鸟粪石沉淀法去除火电厂脱硫废水中氨氮的试验研究 [D]. 西安: 长安大学, 2017: 20-42.
- [23] 张涛. 基于磷酸铵镁结晶法的氨氮回收技术过程研究 [D]. 南京: 南京大学, 2011: 21-35.
- [24] 王崇臣, 郝晓地, 王鹏, 等. 不同 pH 下鸟粪石 (MAP) 法目标产物的分析与表征 [J]. 环境化学, 2010, 29 (4): 759-763.
- [25] 高振超. 源分离尿液的氮磷资源化与处理技术研究 [D]. 北京: 北京交通大学, 2018: 5-7.
- [26] Zhang C, Xu K, Zheng M, et al. Factors affecting the crystal size of struvite - K formed in synthetic urine using a stirred reactor [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57 (50): 17301-17309.
- [27] 平倩, 陈静霞, 李咏梅. 鸟粪石法回收制肥工业废水中氨氮的中试研究 [J]. 环境工程学报, 2014, 8 (9): 3585-3590.
- [28] Ronteltap M, Maurer M, Hausherr R, et al. Struvite precipitation from urine - Influencing factors on particle size [J]. Water Research, 2009, 44 (6): 2038-2046.
- [29] Rouff A A. Sorption of Chromium with Struvite During Phosphorus Recovery [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46 (22): 12493-12501.