

文章编号:1671-6833(2013)04-0081-04

磷酸铵镁沉淀法回收猪场废水中氮磷的中试研究

王 岩, 彭 凯, 王克科

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 针对猪场废水传统脱氮除磷生物处理工艺中碳源不足、氮含量过高等问题, 采用磷酸铵镁 (MAP) 结晶法回收猪场废水中的部分氮、磷, 目的在于提高废水中碳氮比, 为后续生物处理奠定基础. 在选择投加 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为镁源和磷源时, 试验结果表明: MAP 法回收猪场废水中氮磷的最优反应条件为 $n(\text{Mg}):n(\text{N}):n(\text{P})=1.2:1:0.9$; 此条件下回收的沉淀物中 N 的含量约 4.1%, P_2O_5 的含量约 40.77%, MgO 的含量约 15.85%, 是一种高品质缓释性肥料; 经回收后的废水 pH 能维持在 8.5 左右, $n(\text{BOD}_5):n(\text{N}):n(\text{P})=95:5:1$, 余氮浓度在 170 mg/L 左右, 余磷浓度在 20 mg/L 左右, 适合用生物法继续处理.

关键词: 猪场废水 磷酸铵镁 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

中图分类号: X713

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.04.019

0 引言

猪场废水含有大量氮磷元素, 直接排放河流或湖泊会造成水体的富营养化, 同时氮磷又是农业生产上所必需的肥料, 因此将污水中的营养物质回收后还田利用, 是比较有效的利用途径. 猪场废水中 $n(\text{BOD}_5):n(\text{N}):n(\text{P})$ 一般为 55:10:1 左右, 传统的生物处理工艺面临碳源不足, 氨氮负荷过高等问题^[1], 磷酸铵镁结晶法可以回收猪场废水中的部分氮磷^[2], 为后续生物处理提供良好条件. 由于猪场废水中 Mg^{2+} 含量非常低, PO_4^{3-} 相对于 NH_4^+ 含量也较低, 因此向废水中投加一定量镁源和磷源以提高氨氮的回收率是有必要的. 氯化镁由于能快速电离出 Mg^{2+} 可以作为镁源添加剂^[3], 磷酸三钠投加到猪场废水后的 pH 值能达到 8.5 左右, 满足磷酸铵镁沉淀的要求, 减少了氢氧化钠的使用或者曝气的动力消耗^[4], 也节约了处理成本. 笔者进行了以这上述两种药剂来调节镁、氮、磷摩尔比和污水 pH 值的研究, 同时核算出了该方法下的成本回收.

1 材料与方法

1.1 猪场废水的性质

试验用猪场废水来自新郑某养猪场, 测得该

水样的水质为: 氨氮: 503 mg/L, $\text{PO}_4\text{-P}$: 45 mg/L, Mg^{2+} : 32.4 mg/L, BOD_5 : 2 925 mg/L, pH: 7.56.

1.2 试验装置与操作流程

整个反应装置是由有机玻璃制作而成, 如图 1, 装置配套有一个高位进水箱, 两个高位药品箱, 通过流量计调节流量, 投加的药品为不同浓度的药品溶液. A 区为混合区, 药品与试验废水在此通过跌水方式混合, 在很短的时间内混合进入反应区 B, B 区的容积为 0.942 L, 反应时间 RT 为 15 min,

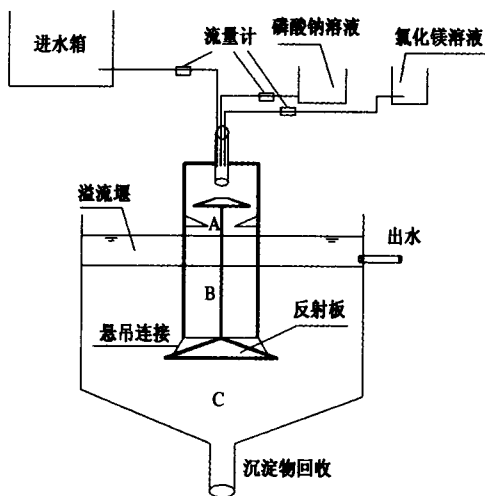


图 1 MAP 反应装置示意图

Fig.1 Reaction device of MAP

收稿日期: 2013-02-20; 修订日期: 2013-05-20

基金项目: 河南省科技攻关计划资助项目 (082102350003)

作者简介: 王岩 (1965-), 男, 河南林州人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事环境污染与控制方面研究, E-mail wangyan371@zzu.edu.cn.

产生的沉淀物通过一个圆锥状的挡板向四周沉降. C 区为沉淀区, 容积为 6 L, 沉淀时间 RT 为 30 min^[5].

1.3 水质分析方法

水质指标的测量方法为: pH 采用 pH s - 3BW 微机型精密酸度计检测; 水样分析均按照《水和废水监测分析方法》进行, 其中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 测定采用纳氏试剂分光光度法; P 的测定采用钼锑抗分光光度法; TN 测定采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法; Mg^{2+} 采用原子吸收分光光度法. 收集的沉淀物浆过滤后于室温下风干, 采用钙镁磷肥生产分析方法分析^[6].

2 结果与讨论

2.1 同时补充镁源与磷源时 Mg, N, P 最佳比例的优化

通过补充一定浓度的氯化镁溶液使猪场废水的 $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 为 1:1; 通过补充不同浓度的磷酸钠溶液来调节 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 分别为 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 对废水的去除效果如图 2 所示, 不同磷、氮摩尔比下 pH 的变化如图 3 所示.

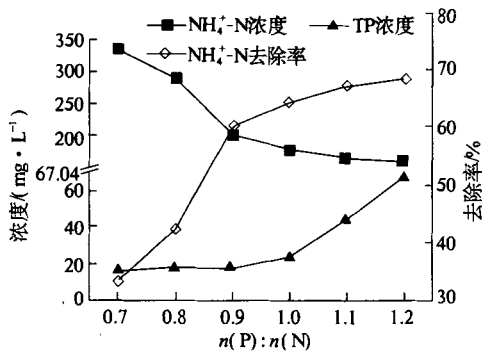


图2 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 对猪场废水氮、磷回收的影响
Fig.2 Effect of $n(\text{P}):n(\text{N})$ on N and P recovery

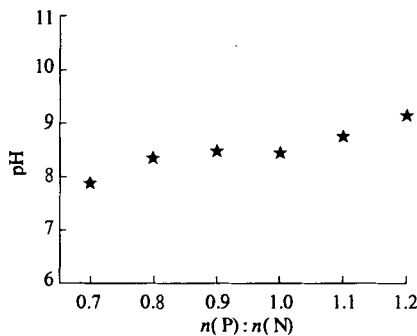


图3 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 对猪场废水 pH 的影响
Fig.3 Effect of $n(\text{P}):n(\text{N})$ on pH

以磷酸钠补充磷源, 溶液 pH 随着磷投加量的加大略有上升, 基本保持在 8 以上, 满足 MAP

沉淀的条件. 随着氮、磷摩尔比的增加氨氮去除率一直上升, 在氮、磷摩尔比超过 0.9 以后上升较慢, 而溶液余磷浓度在 $n(\text{P}):n(\text{N}) = 0.9$ 以前较为稳定, 在 $n(\text{P}):n(\text{N}) = 1.0$ 以后上升较快, 表明增加磷的浓度有助于氨氮的回收, 但过多的磷对氨氮回收的性价比在下降, 而且余磷浓度过高, 最低保持在 20 mg/L 左右. 因此选取 $n(\text{P}):n(\text{N}) = 0.9$ 作为最佳条件.

调节 $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 为 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 对废水的去除效果如图 4 所示, 不同镁、氮摩尔比下 pH 的变化如图 5 所示.

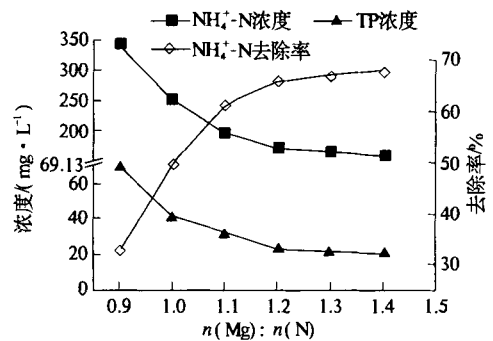


图4 $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 对猪场废水氮、磷回收的影响
Fig.4 Effect of $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ on N and P recovery

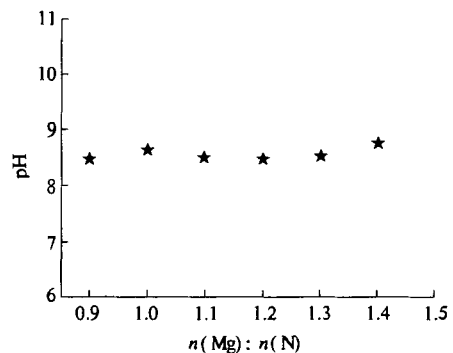


图5 $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 对猪场废水 pH 的影响
Fig.5 Effect of $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ on pH

磷源投加量一定时溶液 pH 稳定在 8.5 左右, 氨氮的回收率与镁、氮摩尔比成正比, 磷的回收随着镁的增加呈现先快后慢的趋势. 在 $n(\text{Mg}):n(\text{N}) = 1.2$ 以前, 投加镁回收氨氮效果比较明显, 但超过 1.2 后, 氮磷回收效果已经不明显, 因此选择 $n(\text{Mg}):n(\text{N}) = 1.2$ 为最佳条件.

晏波等^[7]在用磷酸铵镁沉淀法去除高氨氮废水时, 为获得较高的氨氮去除率, 选择了同时补加镁源与磷源并确定了 $n(\text{Mg}):n(\text{N}):n(\text{P}) = 1.4:1:1.2$ 为最佳反应条件.

郝凌云等^[8]在用 MAP 法处理污水处理厂污泥脱水上清液等含磷废水时, 为了获得较高的磷

回收率确定了 $n(\text{Mg}):n(\text{P})=1.5$.

本研究选取 $n(\text{Mg}):n(\text{N}):n(\text{P})=1.2:1:0.9$ 作为最佳的反应条件,在尽可能低的药品投加量特别是磷源投加量的基础上,保证了该方法对猪场废水中的氮磷有一定的回收效果的同时,也降低了处理成本.氨氮回收率达到 66.06%,出水氨氮在 170 mg/L 左右,回收后的废水 $n(\text{BOD}_5):n(\text{N}):n(\text{P})=95:5:1$,pH 在 8.5 左右,因此优于上述两作者的研究成果,比较适用于成本较低的生物处理法.

2.2 回收的鸟粪石的特点

虽然有文献报道 pH 在 8~9 时得到的沉淀物大部分为鸟粪石^[9],但是猪场废水中含有的少量金属元素和悬浮小颗粒都会影响到鸟粪石的纯度,因此想要得到纯品鸟粪石是非常困难的.本研究分析了沉淀物营养组分,取回收风干后的沉淀物 1 g 溶于 1 mol/L 的 HCL 中并定容至 100 mL,稳定溶液 pH 在 4 左右使沉淀物完全溶解后稀释成不同比例做水质分析,沉淀物中 N,P,Mg 的百分含量以 $\text{N},\text{P}_2\text{O}_5,\text{MgO}$ 为基准来计算^[6],该研究回收的鸟粪石 N 含量约 4.1%, P_2O_5 含量约 40.77%,MgO 含量约 15.85%,如表 1 所示.

表 1 鸟粪石沉淀中的成分

Tab.1 Composition of recovered struvite %

营养成分	一次测量	二次测量	平均
N	4.3	3.9	4.1
P_2O_5	39.95	41.59	40.77
MgO	15.35	16.35	15.85

2.3 MAP 法运行成本分析

本装置采用溢流进水与溢流出水,不需要泵的提升,同时反应装置的跌水混合特点使得不需要曝气或者搅拌设备,采用 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 做为磷源补充药品,针对猪场废水同时具有调节 pH 的作用,减少了氢氧化钠的使用,大大减少了设备与药品的成本以及简化了操作步骤,增强了该工艺在处理猪场废水时的可行性.

根据鸟粪石的纯度不同,其市场价格不等,本研究中鸟粪石的纯度相对较高,参照国内复合肥的价格,其保守价格按照 2 000 元/ $\text{t}^{[10]}$ 计,用该法回收猪场废水的吨水平均处理成本约为 2.61 元,如表 2 所示.

徐远^[6]在以 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为磷源,使用 NaOH 调节 pH,处理氨氮浓度为 2 000 mg/L 的废水时,氨氮去除率能达到 95% 以上,处理费用为

表 2 从猪场废水中回收氮磷吨水费用分析
Tab.2 The recovery cost of N,P from swine wastewater

项目	单价/(元·t ⁻¹)	数量/t	金额/元
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(98\%)$	400	0.007 9	3.16
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(99\%)$	2 300	0.009 5	21.85
鸟粪石	2 000	0.011 2	-22.4
合计		2.61	

13.4 元/t.李国锋^[10]在以 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为磷源时,使用 NaOH 调节 pH,氨氮去除率达到 97%,但去除费用为 20.8 元/t.可见虽然两位作者的研究方法中氨氮去除率较高,但由于吨水的处理费用较高,因此不适用于微利养猪行业的废水的处理,相比而言,本研究以较低的成本改变猪场废水的特点,使之适合低成本生物处理工艺,为猪场废水处理提供了新的思路.

3 结论

作者以氯化镁和磷酸三钠补充镁源和磷源回收猪场废水中的氨氮,对反应装置进行了改进,节省了普通 MAP 工艺中调碱工序以及动力设备,降低了运行费用并简化了操作程序,增强了该工艺在处理猪场废水时的可行性.在以回收猪场废水中部分氨氮,调节废水中碳氮磷比例,使之适用于生物处理工艺为目的条件下,确定了该工艺在处理猪场废水时的最佳 $n(\text{Mg}):n(\text{N}):n(\text{P})=1.2:1:0.9$,经回收后的废水氨氮含量维持在 170 mg/L 左右, $n(\text{BOD}_5):n(\text{N}):n(\text{P})$ 为 95:5:1,pH 维持在 8.5 左右.回收的鸟粪石 N 含量约 4.1%, P_2O_5 含量约 40.77%,MgO 含量约 15.85%,是一种高品质缓释性肥料.通过回收部分鸟粪石与降低运行成本的措施使得该方法处理猪场废水吨水的回收费用为 2.61 元左右.

用该法处理猪场废水,为后续生化处理创造了有利条件,减少了后续生化处理的氨氮负荷,大大节约了 MAP 法的运行成本,增强了 MAP 工艺在猪场废水处理组合工艺中的可应用性.

参考文献:

[1] 王欢,裴伟征,李旭东,等. 低碳氮比猪场废水短程硝化反硝化-厌氧氨氧化脱氮[J]. 环境科学, 2009,30(3):815-821.

[2] SUZUKI K, TANAKA Y, OSADA T, et al. Removal of phosphate, magnesium and calcium from swine wastewater through crystallization enhanced by aeration [J]. Water Research,2002, 36(12):2991-2998.

- [3] TELZHENSKY M, BIRNHACK L, LEHMANN O, et al. Selective separation of seawater Mg^{2+} ions for use in downstream water treatment processes[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 175: 136 - 143.
- [4] LIU Ying-hao, KWAG J, KIM J, et al. Recovery of nitrogen and phosphorus by struvite crystallization from swine wastewater [J]. Desalination, 2011, 277(1/3): 364 - 369.
- [5] 孙国平. 磷酸铵镁结晶法去除和回收猪场废水中氮磷[D]. 郑州: 郑州大学化工与能源学院, 2010.
- [6] 徐远. 鸟粪石结晶法对氨氮废水处理的实验研究[D]. 苏州: 苏州科技学院环境科学与工程学院, 2007.
- [7] 晏波, 胡成生, 朱凡, 等. 磷酸铵镁沉淀法去除 NH_3-N 的影响因素及应用研究[J]. 环境化学, 2005, 24(6): 56 - 60.
- [8] 郝凌云, 周荣敏, 周芳, 等. 磷酸铵镁沉淀法回收污水中磷的反应条件优化[J]. 工业用水与废水, 2008, 39(1): 58 - 61.
- [9] 鲍小丹, 叶志隆, 马建华, 等. 鸟粪石法回收养猪废水中磷时 pH 对沉淀物组分的影响[J]. 环境科学, 2011, 32(9): 2598 - 2603.
- [10] 李国锋. 废水中氨氮的去除[D]. 大庆: 大庆石油学院化学工程学院, 2005.

A Medium-Scale Study of Recovery of Nitrogen and Phosphorus by Struvite Crystallization from Swine Wastewater

WANG Yan, PENG Kai, WANG Ke-ke,

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In view of the problems of shortage of carbon source and excess of nitrogen content in traditional nitrogen and phosphorus removal, this paper adopts the method of magnesium ammonium phosphate (MAP) crystallization to recover a part of N and P to increase the ratio of carbon to nitrogen, which is beneficial for following biological treatment. The results show that the optimal reaction condition, the molar ratio of $n(Mg):n(N):n(P) = 1.2:1:0.9$, was obtained through single factor experiment when choosing $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ as magnesium source and phosphorus source. In this condition, the content of N, P_2O_5 and MgO of the sediment, slow-release organic fertilizer, recovered is 4.1%, 40.77% and 15.85%, respectively. After recovering, the pH of the wastewater is about 8.5, the ratio of $n(BOD_5):n(N):n(P)$ almost 95:5:1, the concentration of residual nitrogen and phosphorus approximately 170 mg/L and 20 mg/L, it can be reduced by with by microorganism treatment.

Key words: swine farm wastewater; magnesium ammonium phosphate; $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$