

以缓释肥形式回收污泥溶解液中 PO_4^{3-} -P的研究*

王 涌 邱慧琴[†] 丁国际

(上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444)

摘要 以溶胞—微型动物捕食法进行剩余污泥减量化处理后的富P污泥上清液为研究对象,考察了pH、Mg/P摩尔比(简称Mg/P)、N/P摩尔比(简称N/P)及反应时间等因素对以缓释肥(鸟粪石(MAP))形式回收 PO_4^{3-} -P的影响;并以青菜作为供试作物,通过盆栽实验探讨在最优化条件下生成的缓释肥的肥效,并将其与普通化肥的肥效进行了对比。结果表明,对于 PO_4^{3-} -P质量分数为50 mg/L的污泥上清液,形成MAP的最优化条件为:pH 9.5、Mg:N:P(摩尔比)=1.8:4.0:1.0、反应时间15 min,在此条件下的 PO_4^{3-} -P回收率达到93.0%;在最优化条件下合成的MAP的主要成分即为 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,合成的MAP与纯MAP的N、P、Mg含量较为接近,且实验所得MAP中重金属的含量相对较低,将其用作肥料是安全的;青菜盆栽实验表明,实验所得MAP施用于土壤能够大幅度促进青菜的生长,并且效果随着施肥量的增加而增加,且在N、P添加量相同的情况下,实验所得MAP的肥效比尿素、过磷酸钙等普通肥料的肥效更好。

关键词 污泥溶解液 PO_4^{3-} -P回收 鸟粪石 缓释肥 盆栽实验

Research on recovery of PO_4^{3-} -P from dissolved sludge solution in the form of slow-released fertilizer WANG Yong, QIU Huiqin, DING Guoji. (School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444)

Abstract: The sewage sludge was treated by cell lysis combined with micro-animal predation for sludge reduction. The struvite precipitation method was applied on the dissolved sludge solution so as to recover the PO_4^{3-} -P in the form of slow-released fertilizer (magnesium ammonium phosphate (MAP)). The effect of pH, Mg/P molar ratio, N/P molar ratio and reaction time on phosphorus recovery was investigated. A pot experiment was conducted to study the fertilizer efficiency of slow-released fertilizer on celtuce. The results showed that the optimum operate conditions were pH 9.5, molar ratio of Mg:N:P = 1.8:4.0:1.0 and reacted for 15 min, under these conditions, 93.0% of PO_4^{3-} -P was recovered from dissolved sludge solution (mass concentration of PO_4^{3-} -P was 50 mg/L). The main component of obtained precipitates was $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The element analytical techniques were applied to analyse the obtained precipitates, it was found that the content of N, P and Mg in the precipitates was quite similar to the theoretical value of those elements in the MAP, while the obtained precipitates contained lower content of heavy metal, so applied the precipitate as fertilizer was safe. Finally, the precipitate was added into soil to test its fertility on celtuce, findings of this experimental study clearly confirmed the addition of precipitate significantly promoted the growth of the test plant, moreover, the fertilizer efficiency of MAP was better than that of commercial fertilizers.

Keywords: dissolved sludge solution; PO_4^{3-} -P recovery; magnesium ammonium phosphate; slow release fertilizer; pot plant growth tests

N、P既是水体富营养化的主要因子,又是动植物不可缺少的营养元素。从含有N、P的废水中回收这2种营养元素是实现资源可持续利用的良策^[1]。市政污水中含有大量的P,这些P随着活性污泥法污水处理技术的应用而转移到剩余污泥中,利用溶胞—微型动物捕食法进行剩余污泥处理是一种理想的源头减量方法^[2]。现有的研究表明,采用溶胞—微型动物捕食法进行污泥减量均会出现N、P的释放现象,所以在污泥减量过程中研发高效的P

回收技术相当必要。

利用鸟粪石(MAP)沉淀法处理剩余污泥可以同时回收N、P,而且回收得到的MAP是一种很好的缓释肥^[3]。笔者采用以溶胞—微型动物捕食法进行剩余污泥减量化处理后的富P污泥上清液(简称污泥上清液)为研究对象,考察了pH、Mg/P摩尔比(简称Mg/P)、N/P摩尔比(简称N/P)及反应时间等因素对以缓释肥(即MAP)形式回收磷的影响;并以青菜作为供试作物,通过盆栽实验探讨在最优化

第一作者:王涌,男,1985年生,硕士研究生,研究方向为水污染控制与资源化。[†] 通讯作者。

* 国家高技术研究发展计划项目(No. 2007AA062347);上海市重点学科第3期建设项目(No. S30109)。

表 1 土样基本理化性质
Table 1 The properties of soil sample

项目	pH	有机质 /(g · kg ⁻¹)	全氮 /(g · kg ⁻¹)	全磷 /(g · kg ⁻¹)	全钾 /(g · kg ⁻¹)	碱解氮 /(mg · kg ⁻¹)
数值	7.7	32.77	1.035	0.703	16.08	28.15
项目	有效磷 /(mg · kg ⁻¹)	Cu /(mg · kg ⁻¹)	Zn /(mg · kg ⁻¹)	Pb /(mg · kg ⁻¹)	Cd /(mg · kg ⁻¹)	Ni /(mg · kg ⁻¹)
数值	19.32	17.52	109.9	0.499	31.77	35.72

条件下生成的缓释肥的肥效,并将其与普通化肥的肥效进行了对比。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

KH₂PO₄、NH₄Cl、MgCl₂ · 6 H₂O、1 mol/L 的 NaOH 溶液、50%(体积分数)的 HCl、尿素(含 N 质量分数为 46%)、过磷酸钙(含 P 质量分数为 16%)、K₂SO₄(含 K 质量分数为 44.8%),以上试剂均为分析纯。

JB-1 磁力搅拌器、PHS-3C 型精密 pH 计、DR-2800 便携式分光光度计(美国哈希公司)、D\max-2550 X 射线衍射(XRD)仪(日本理学公司)、电感耦合等离子体(ICP)发射光谱仪(美国 Leeman 仪器有限公司)、DHG-9023A 电热恒温鼓风干燥箱。

1.2 材料

实验水样:实验中取上海市曲阳污水处理厂二沉池回流污泥,根据本课题组的实验研究发现采用溶胞—微型动物捕食法进行污泥减量后,污泥上清液中 PO₄³⁻-P 为 30~60 mg/L, NH₄⁺-N 为 20~30 mg/L,通过投加 KH₂PO₄ 使 PO₄³⁻-P 质量分数调整到 50 mg/L,将此上清液作为 PO₄³⁻-P 回收的原水。

供试土壤:褐土,取自上海大学校内花圃,自然风干 2 周,过 2 mm 筛,充分混匀,备用。土样基本理化性质见表 1。

供试作物:青菜,品种为日本华秀一代杂交品种。

供试塑料盆:聚乙烯塑料盆,直径为 12 cm,盆口直径为 18 cm,高为 15 cm。

1.3 实验方法

1.3.1 MAP 的制备

在室温条件下,利用磁力搅拌器进行烧杯实验。在 500 mL 烧杯中加入 300 mL 实验水样,按设定的反应摩尔比依次投加 NH₄Cl 和 MgCl₂ · 6H₂O,以 NaOH、HCl 溶液调节 pH,搅拌反应一定的时间。反应结束后,水样经中速定性滤纸过滤后,采用钼锑抗分光光度法分析滤液中剩余的 PO₄³⁻-P 浓度^[4]。将所获得的产物放入干燥箱中于 40 °C(在该干燥温

度下可以避免 MAP 失去结晶水)进行干燥^[5],之后冷却、保存,备用。

1.3.2 MAP 的 XRD 分析与元素分析

在最优化条件下所得的 MAP 经干燥后用 XRD 仪进行表征。引入化学剖析法,利用酸溶液溶解沉淀物,进行元素分析^[6],从而计算 MAP 中 N、P、Mg 各个组分的含量。MAP 中重金属离子的测定采用 HNO₃-HClO₄-HF 消解,以 ICP 法测定^[7]。

1.3.3 MAP 的肥效实验

在最优化条件下得到 MAP 的添加量以 P 为参照量,实验设为 3、4、5、6、7 共 5 个处理,P 添加量分别为 25、50、100、200、400 mg/kg(以土样计,下同)。普通化肥实验组尿素和过磷酸钙的添加量以 MAP 中的 N、P 含量为参照,即添加量分别与之相等,设与 MAP 实验组对应的 5 个处理,对应编号依次为 8、9、10、11、12。2~12 号实验组的 K 用量均为 100 mg/kg(以土样计,下同),1 号(对照组)不施肥,2 号只施 K 肥。每个处理 3 次重复。

每个编号实验均用风干土 1.5 kg,按不同处理将肥料称好,与土样充分混匀后装盆。于 2009 年 12 月至 2010 年 2 月在光照模拟室进行,光照时间为每天 12 h,室内温度为 15~25 °C,相对湿度为 50%~70%。每盆播种 10 粒青菜种子,出苗 10 d 后定苗 2 株。按常规管理,观察记录生长情况,并于生长 60 d 后收获。

1.3.4 样品采集与处理

青菜收获后,自子叶部位剪下作为地上部分,分别测定株高、鲜质量,将青菜分别用清水、去离子水清洗直至干净,置于 105 °C 恒温箱中干燥 30 min,再降温至(60±5) °C 继续恒温干燥至恒重后测定干质量^[6]。

2 结果与讨论

2.1 制备 MAP 的最优化条件的确定

2.1.1 pH

pH 是控制 MAP 形成的重要参数,不仅影响 MAP 的生成量,也影响 MAP 的成分。研究表明,

形成 MAP 沉淀的最佳 pH 为 9.0~10.0。本研究考查了 $\text{Mg} : \text{N} : \text{P}$ (摩尔比,下同) = 2.0 : 4.0 : 1.0 条件下, pH 为 8.5~10.5 时的 PO_4^{3-} -P 回收率。由图 1 可见,在 pH 为 8.5~9.5 时,污泥上清液中 PO_4^{3-} -P 的回收率随 pH 升高而显著升高,在 pH 为 9.5~10.5 时 PO_4^{3-} -P 回收率均超过了 90%,且无显著变化。pH 为 10.0~10.5 时,形成的沉淀物为乳胶状,可能生成了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgHPO_4 以及更难溶的 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 等沉淀,而且随着 pH 的升高,溶液中的氨挥发出来,使 NH_4^+ -N 浓度降低,不利于 PO_4^{3-} -P 的回收。因此,确定最佳 pH 为 9.5。

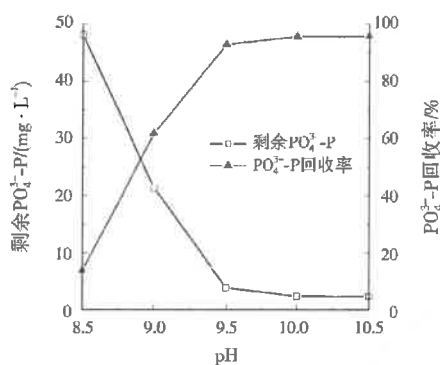


图 1 pH 对 PO_4^{3-} -P 回收率的影响
Fig. 1 Effect of pH on PO_4^{3-} -P recovery

2.1.2 N/P

NH_4^+ -N 浓度直接影响 MAP 的沉淀效率。研究表明, PO_4^{3-} -P 的去除率随 NH_4^+ 浓度的增加而提高,而且剩余 NH_4^+ 可提高 MAP 纯度^[9,10]。本研究在 pH 为 9.5、 Mg/P 为 2.0 的条件下,考察了 N/P 为 1~6 时的 PO_4^{3-} -P 回收率。由图 2 可见,随着 N/P 的增大,污泥上清液中 PO_4^{3-} -P 的回收率呈逐渐上升的趋势,在 N/P 为 4~6 时, PO_4^{3-} -P 的回收率基本稳定。由于 NH_4^+ -N 浓度的增加是引起水体富营养化的另一主要原因,故而在提高 PO_4^{3-} -P 回收率和减少 NH_4^+ -N 投加量的双重前提下,选择 N/P 为 4.0。

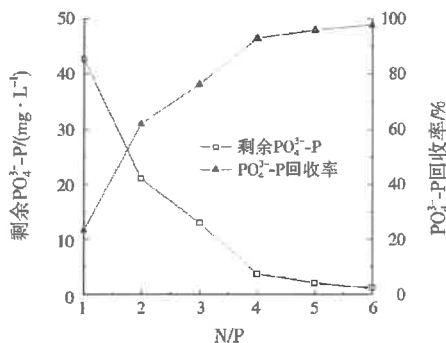
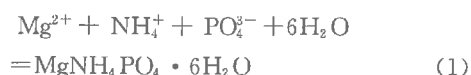


图 2 N/P 对 PO_4^{3-} -P 回收率的影响
Fig. 2 Effect of molar ratio of N/P on PO_4^{3-} -P recovery

较为适宜。此时,污泥上清液中剩余 NH_4^+ -N 质量浓度为 68.5 mg/L, NH_4^+ -N 去除率为 31.3%, PO_4^{3-} -P 回收之后的出水回流至生物处理系统,进一步进行脱氮除磷处理。

2.1.3 Mg/P

从化学反应平衡原理来分析,过量的 Mg^{2+} 会使反应向生成 MAP 沉淀的方向进行(见式(1)),有利于提高溶液中 PO_4^{3-} -P 的去除率,从而增大 PO_4^{3-} -P 的回收率^[11]。



本研究在 pH 为 9.5、 N/P 为 4.0 的条件下,研究了 Mg/P 为 1.0~2.2 时的 PO_4^{3-} -P 回收率。由图 3 可见,污泥上清液中 PO_4^{3-} -P 的回收率随 Mg/P 的增大而提高,且 Mg/P 在 1.0~1.8 时, PO_4^{3-} -P 回收率显著提高,之后进一步提高 Mg/P , PO_4^{3-} -P 回收率的变化幅度很小。可见,适当增大 Mg/P 可以提高污泥上清液中 PO_4^{3-} -P 的回收率,然而由于投加过多的镁盐会造成溶液盐度太高,给后续处理带来麻烦,因此确定最佳 Mg/P 为 1.8。

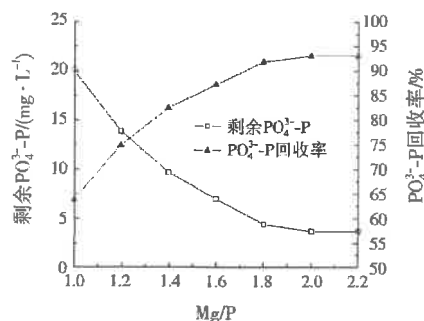


图 3 Mg/P 对 PO_4^{3-} -P 回收率的影响
Fig. 3 Effect of molar ratio of Mg/P on PO_4^{3-} -P recovery

2.1.4 反应时间

与大多数化学反应类似,MAP 的形成一般也在反应开始的几分钟内就已完成^[12]。本研究在 pH 为 9.5、 $\text{Mg} : \text{N} : \text{P} = 1.8 : 4.0 : 1.0$ 条件下,考察了反应时间对 PO_4^{3-} -P 回收率的影响。由图 4 可见,在反应的 5~15 min,污泥上清液中 PO_4^{3-} -P 的回收率明显升高,反应的 15~60 min,回收率都达到 90% 以上,且无明显变化。从能耗角度考虑,选取最佳反应时间为 15 min。

2.2 MAP 的 XRD、元素分析结果

根据单因素影响实验的结果,在最优化条件(pH 为 9.5、 $\text{Mg} : \text{N} : \text{P} = 1.8 : 4.0 : 1.0$,反应时间为 15 min)条件下进行反应,实验得到的

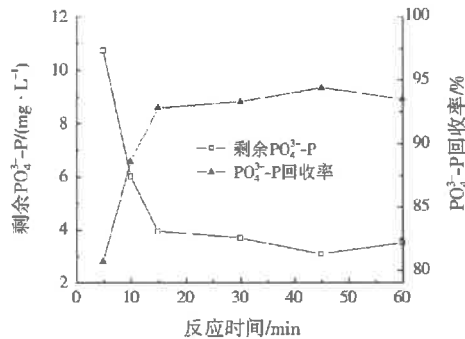


图4 反应时间对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 回收率的影响

Fig. 4 Effect of contacting time on $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ recovery

$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 回收率为93.0%。将所得的MAP进行XRD分析,结果见图5。由图5可见,实验所得MAP的XRD衍射峰都与纯MAP的特征峰^[13]有很好的对应关系,说明在最优化条件下合成的MAP的主要成分即为 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

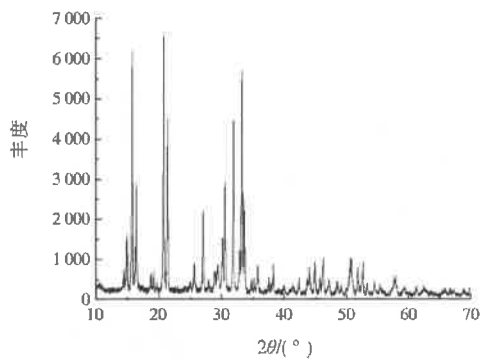


图5 实验所得MAP的XRD谱图

Fig. 5 XRD pattern of the MAP

利用酸溶液溶解MAP,分析实验所得MAP的主要元素含量。由表2可见,实验所得MAP中N、Mg、P的含量与纯MAP中各元素的理论值基本接近。

表3对比了实验所得MAP中重金属含量与《有

表2 实验所得MAP和纯MAP中N、P、Mg质量分数的对比
Table 2 Chemical composition of the obtained MAP and pure MAP %

项目	N	P	Mg
实验所得MAP	4.63	10.94	8.99
纯MAP	5.71	12.65	9.79

机/无机复混肥料》(NY 481—2002)中重金属含量限值。由表3可见,实验所得MAP中不含Hg、Pb有害重金属,As的含量仅为NY 481—2002限值的1/25,Cr的含量仅为NY 481—2002限值的1/35,Cd的含量也低于NY 481—2002限值,说明将实验所得MAP用作肥料是安全的。

表3 重金属质量分数的对比¹⁾
Table 3 The mass fraction of heavy metals in the MAP precipitate %

重金属元素	实验所得MAP的实测值	NY 481—2002 限值
As	0.000 2	0.005
Cd	0.000 7	0.001
Pb	—	0.015
Cr	0.001 4	0.05
Hg	—	0.000 5

注:1)“—”表示未检出。

2.3 MAP的肥效实验研究

N、P是植物体内许多重要化合物的组成成分^[14]。MAP中含有大量的N、P,向土壤中施加实验所得MAP可以在一定程度上缓解缺素症状的发生。不同施肥处理对青菜生长的影响见表4。

通过实验中的观察记录发现,未施加肥料的1号对照组和2号只施钾肥组的青菜在出苗后不久就出现缺N、缺P症状,实验初期均表现为长势弱、植株矮小,实验后期除了株高远小于其他组外,还表现为叶片小而卷曲。而相比之下,施用实验所得MAP后的青菜均未出现上述症状,而且植株高大、长势良好,叶片数多且无卷曲现象。

根据表4青菜收获时的测定和计算结果,2号

表4 不同施肥处理对青菜生长的影响¹⁾

Table 4 Celtnce growth under different treatment conditions

实验编号	株高/cm	增长率/%	鲜质量/g	增长率/%	干质量/g	增长率/%
1	6.9±0.6		0.600±0.037		0.049±0.002	
2	7.1±0.4	2.90	0.610±0.039	1.67	0.049±0.003	0
3	9.0±0.5	30.43	1.180±0.071	96.67	0.073±0.004	48.98
4	10.3±0.7	49.28	1.660±0.065	166.67	0.111±0.008	126.53
5	11.5±0.3	66.67	2.340±0.055	290.00	0.151±0.007	208.16
6	12.1±0.4	75.36	2.610±0.060	335.00	0.205±0.012	318.38
7	12.4±0.5	79.71	2.810±0.048	368.33	0.260±0.007	430.61
8	8.6±0.5	24.64	0.790±0.038	31.67	0.059±0.002	16.95
9	9.7±0.4	40.58	1.110±0.041	85.00	0.087±0.003	77.55
10	10.2±0.6	47.83	1.420±0.105	136.67	0.115±0.006	134.69
11	11.4±0.4	65.22	1.710±0.067	185.00	0.145±0.007	195.92
12	11.8±0.4	71.01	2.050±0.091	241.67	0.178±0.002	263.27

注:1)株高、鲜质量、干质量数据为均值±标准差,增长率以均值计算。

组青菜的株高、鲜质量、干质量与1号组对比无显著差异。施用实验所得MAP的3、4、5、6、7组与1号组相比,青菜的株高、鲜质量、干质量的差异均达到显著水平。3、4、5、6、7组青菜与1号组相比,株高分别增加了30.43%、49.28%、66.67%、75.36%、79.71%;鲜质量分别增加了96.67%、166.67%、290.00%、335.00%、368.33%;干质量分别增加了48.98%、126.53%、208.16%、318.38%、430.61%。而且,随着施肥量的增加,青菜的地上生物量也随之递增,但当P添加量超过200 mg/kg时,青菜的株高、鲜质量增幅不再显著。可见,实验所得MAP具有良好的肥效,能够明显地促进青菜的生长。

由表4还可见,在N、P添加量相同的情况下,实验所得MAP的肥效比尿素、过磷酸钙等普通肥料肥效更好。这是因为在实验过程中采用的是隔天浇水的培养方法,由于尿素和过磷酸钙具有良好的溶解性,会导致土壤中部分N、P的流失;而MAP是缓释肥,溶解性相对较差,肥效相对缓慢而持续,因此施用实验所得MAP的青菜的长势好于普通化肥。

3 结 论

(1) 对于 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 为50 mg/L的污泥上清液,形成MAP反应的最优化条件为:pH 9.5、Mg:N:P=1.8:4.0:1.0,反应时间15 min,在此条件下的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 回收率达到93.0%。

(2) 通过XRD分析、元素分析发现,实验所得MAP的XRD衍射峰与纯MAP的特征峰有很好的对应关系,说明在最优化条件下合成的MAP的主要成分即为 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,两者的N、P、Mg含量较为接近。且实验所得MAP中重金属的含量相对较低,将其用作肥料是安全的。

(3) 青菜盆栽实验表明,实验所得MAP施用于土壤能够大幅度促进青菜的生长,并且效果随着施肥量的增加而增加。与对照组相比,青菜的株高、鲜质量、干质量的差异均达到显著水平。且在N、P添加量相同的情况下,实验所得MAP的肥效比尿素、过磷酸钙等普通肥料的肥效更好。

参考文献:

- [1] 郝晓地,卞一萍.排水研究新热点——从污水处理过程中回收磷[J].给水排水,2003,29(1):20-24.
- [2] 梁鹏.利用微型动物减少剩余污泥产生量的研究[D].北京:清华大学,2004:22-70.
- [3] SCHIPPER W J, KLAPWIJK A. Phosphate recycling in the phosphorus industry[J]. Environ. Technol., 2001, 22(4): 1337-1345.
- [4] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002:246-248.
- [5] OHLINGER K N, YOUNG T M, SCHROEDER E D. Predicting struvite formation in digestion[J]. Wat. Res., 1998, 32(12):3607-3621.
- [6] 杨铁金.分析样品预处理及分离技术[M].北京:化学工业出版社,2007:9-12.
- [7] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版社,2000.
- [8] YETILMEZSOY K, SAPCI ZENGİN Z. Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(7):260-269.
- [9] STRATFILL I, SCRIMSHAW M D, LESTER J N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate[J]. Wat. Res., 2001, 35(17):4191-4199.
- [10] KATSUURA H. Phosphorus from wastewater[J]. Phosphorus Potassium, 1992, 182(1):33-34.
- [11] 王建森,宋永会,袁鹏,等.基于PHREEQC程序的磷酸铵镁结晶法污水处理工艺模型化研究[J].环境科学学报,2006,26(2):208-213.
- [12] LEE S I, WEON S Y, LEE C W, et al. Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern[J]. Chemosphere, 2003, 51(4):265-271.
- [13] 赵庆良,刘志刚,李巍,等. MAP 结晶法回收和去除尿液中的磷[J].环境科学,2007,28(10):2224-2229.
- [14] 陈潇.油菜缺肥的外观诊断与补救措施[J].农业科技通讯,2001(8):28.

编辑:卜岩枫 (修改稿收到日期:2011-02-23)

(上接第4页)

- [4] LONG E R, MORGAN L G. The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program. NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52[R]. Seattle: National Oceanic and Atmospheric Administration, 1990.
- [5] GB 17378.5—1998, 海洋监测规范 第5部分:沉积物分析[S].
- [6] 鄯明才,迟清华.中国东部地壳与岩石化学组成[M].北京:科学出版社,1997.
- [7] WU G Y. South of the Yangtze River estuary south coast tidal flat substrate metal pollution and evaluation [J]. Marine Environmental Science, 1994, 13(2):45-51.
- [8] 王丽萍,周晓蔚,郑丙辉,等.长江口及毗邻海域沉积物生态环境质量评价[J].生态学报,2008,25(5):2191-2198.
- [9] GAO Jianhua, GAO Shu, CHENG Yan, et al. Formation of turbidity maxima in the Yalu River estuary, China[J]. Journal of Coastal Research, 2004, 43(S1):134-146.
- [10] 高建华,李军,汪亚平,等.鸭绿江河口及近岸海域沉积物中矿物组成、分布及其沉积动力学意义[J].海洋学报,2009,31(3):84-93.
- [11] 高建华,李军,王珍岩,等.鸭绿江河口及近岸地区沉积物中重金属分布的影响因素分析[J].地球化学,2008,37(5):4391-4398.
- [12] 马德毅,王菊英.中国主要河口沉积物污染及潜在生态风险评估[J].中国环境科学,2003,23(5):521-525.

编辑:贺锋萍 (修改稿收到日期:2011-01-30)

