

鸟粪石沉淀法用于养猪场污水前处理的影响因素研究

张冬梅^{1,2*}, 程丽华¹, 郭小慧², 韩志英², 陈英旭², 吴伟祥²
(1. 广东石油化工学院化工与环境工程学院, 525000; 2. 浙江大学水环境研究院, 310039)

摘要:用鸟粪石沉淀法对养猪场污水进行前处理,研究了各类因素对沉淀效果的影响,包括加药剂与调节 pH 的顺序、搅拌速率、温度、反应时间、溶液 pH 与加入的药剂剂量等,其中溶液 pH 与加入的药剂剂量是影响养猪场污水中污染物去除的决定性因素. 本实验条件下, P/Mg/N 比为 1/1/1.2, pH10.0 时,有最佳 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率与最低 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的残留质量浓度,分别是 87% 和 30.21 mg/L.

关键词:养猪场污水; 鸟粪石沉淀; 污水前处理

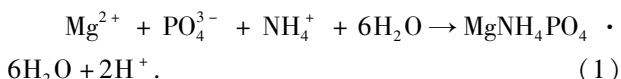
中图分类号: X713 **文献标志码:** A **doi:** 10.6054/j.jscn.2012.05.022

全国规模化畜禽养殖场 14 000 多个,数量居世界首位^[1]. 据统计,全国畜禽粪便产生量 25 亿 t/a,是工业废弃物年排放量的 1.42 倍,部分地区如河南、湖南、江西甚至超过 4 倍,养殖废水排放量超过 200 亿 t/a. 约 80% 左右养殖场废水未经任何处理而外排,成为我国水环境质量和农村环境质量恶化的主要污染源,并危及城乡居民饮用水安全^[2]. 因此,治理畜禽养殖污染刻不容缓. 在我国的畜禽养殖业中生猪的产量居世界第一,养猪场污水的综合治理与利用就成为解决畜禽污染问题的重中之重. 磷酸铵镁沉淀法(MAP 沉淀法),俗称鸟粪石沉淀法,是近年来去除污水中氮、磷污染物的新的研究热点^[3-5]. 本实验采用鸟粪石沉淀法对养猪场污水中高浓度的溶解性氮、磷进行前处理,旨在研究此法作为前处理技术的可行性.

1 材料和方法

1.1 实验原理

向养猪场污水中投加 MgCl_2 、 Na_3PO_4 后,与污水中高浓度的 NH_4^+ 在常温下生成难溶于水的沉淀 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (即鸟粪石),大量去除氮、磷,



溶液 pH、反应物的剂量比、温度、反应时间等各种化学反应条件都影响沉淀效果^[3-4],在不

同的条件下,发生很多副反应,生成不同的产物如 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 等,影响沉淀后的水质,因此研究反应过程中的影响因素是此法处理污水的关键.

1.2 污水水质

养猪场污水取自杭州市附近某规模化养猪场,该养猪场年产生猪 2 万头. 污水主要来自猪舍冲洗水,冲洗水由露天排水沟汇入沉淀池,然后进入 UASB 厌氧反应器,经过 5 d 的停留后,出水排入氧化塘. 实验用污水取自沉淀池(水质见表 1),在 4 °C 冰箱中保存.

表 1 养猪场污水水质

Table 1 The characteristics of the raw swine wastewater

污染指标	测定值
pH	8.03 ~ 8.45
$\text{NH}_4^+ - \text{N}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	1 013.3 ~ 1 294.1
$\text{PO}_4^{3-} - \text{P}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	87.46 ~ 170.49
$\text{TN}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	1 336.9 ~ 1 597.2
$\text{TP}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	110.54 ~ 212.9
$\text{SCOD}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	5 338.2
$\text{SS}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	3 300 ~ 4 752

1.3 实验方案

在 500 mL 烧杯中加入污水 400 mL,在六联搅拌器匀速搅拌下,加入质量分数分别为 17.2% MgCl_2 和 4.89% Na_3PO_4 溶液,用 10 mol/L、2.5 mol/L

收稿日期: 2011-07-22

基金项目: 国家科技重大专项(2008ZX07101-006-04);广东省科技计划项目(2011A030600011)

* 通讯作者, xueyuan-zhang@163.com

NaOH 溶液和 1 mol/L HCl 溶液调节反应 pH,用精密 pH 计测定溶液 pH. 反应时间 1 h,沉淀 3 h,取上清液进行污染物指标分析. 每处理重复 3 次.

1.4 分析方法

根据水和废水监测分析方法^[6],养猪场污水及沉淀后上清液中的各污染物指标分析方法为:SCOD:快速密闭催化消解法;NH₄⁺-N:纳氏试剂光度法;PO₄³⁻-P:钼锑抗分光光度法;TN、TP:过硫酸钾消解法;SS:重量法.

2 结果与讨论

分析养猪场污水水质,根据预计去除的 NH₄⁺-N 的量和 P/Mg/N 比,确定需要加入的 MgCl₂、Na₃PO₄ 溶液体积. 探索了各类影响因素如:搅拌速率、溶液 pH,加入的 P、Mg、N 药剂量,以及加入药剂与调节 pH 的先后顺序对沉淀后水质的影响效果.

2.1 加药剂与调节 pH 顺序的影响

在生成鸟粪石沉淀的过程中,溶液 pH 不断变化. ANTON PERERA 和 STRATFUL 等^[7-8]的实验表明,鸟粪石沉淀反应在恒定的 pH 条件下进行,相对于 pH 变化有较好的沉淀效果. 本实验加入药剂 MgCl₂、Na₃PO₄ 溶液后,污水 pH 升高. 研究了调节 pH 的顺序,即先加药剂后调 pH 与先调原水 pH 再加入药剂,对污水沉淀效果的影响(表 2).

表 2 调节溶液 pH 与加入药剂的顺序对废水中溶解性 N、P 沉淀的影响

Table 2 Influence of solution pH and the sequence of adding chemicals on soluted N and P

指标	原水	先加药后调 pH10.0	先调 pH10.0 后加药
NH ₄ ⁺ -N/(mg·L ⁻¹)	1013.3	149.9	154.54
PO ₄ ³⁻ -P/(mg·L ⁻¹)	23.9	21.29	45.47
反应后 pH	8.25	9.98	10.71

由表 2 可知,先调污水 pH 10.0 后,反应结束时,溶液 pH 升高到 10.71. 但此时 PO₄³⁻-P 质量浓度 45.47 mg/L,高于先加药剂后调 pH 10.0 条件下的 PO₄³⁻-P 质量浓度(21.29 mg/L). 所以先加药剂后调溶液 pH 的方式,能保持反应前后 pH 的稳定,得到的沉淀收率最高的,而且上清液中各类离子质量浓度最低. 所以在鸟粪石沉淀反应中应采用先加入药剂再调节溶液 pH 的方式. 但这 2 种方式对污水中 NH₄⁺-N 的去除影响都不大.

2.2 搅拌速率对氨氮去除的影响

在鸟粪石沉淀实验中,污水中 NH₄⁺-N 去除有 2 种途径:挥发和沉淀. 反应中鼓气或搅拌的过程都会加速氨氮的挥发,挥发程度与溶液 pH、温度、搅拌速率(或气液比)、溶液氨氮负荷、反应时间等因素有很大相关性^[9-10]. 本实验在搅拌条件下进行,分别明确搅拌与加入的药剂对污水中 NH₄⁺-N 去除的贡献率:溶液温度 26 ℃,调节污水 pH 9.0,在不同的搅拌速率 160、400 r/min 下,加入药剂与不加药剂进行了对比试验,P/Mg/N 比为 1/1/2.5. 在反应时间分别为 5、10、30、60 min 时对污水中氨氮浓度进行了测定(表 3).

表 3 搅拌与加药搅拌对溶液中 NH₄⁺-N 去除率的影响
Table 3 Effect of the siugle stirring and adding chemicals on NH₄⁺-N removal

搅拌 时间/min	NH ₄ ⁺ -N 去除率/%			
	搅拌		加药搅拌	
	160 r/min	400 r/min	160 r/min	400 r/min
5	1.5	6.0	29.4	37.3
10	2.7	9.9	35.9	44.1
30	5.9	14.5	42.1	43.0
60	9.6	24.4	41.6	43.5

溶液中氨氮主要以铵盐(NH₄⁺)和游离氨(NH₃)的形式存在,离解平衡式为 NH₄⁺+OH⁻→NH₃+H₂O,两者之间的组成比例主要取决于水的 pH 和温度. 当 pH > 10.5 时,氨氮离解率在 80% 以上;当 pH = 11.0 时,氨氮离解率高达 90% 以上^[11]. 本实验条件下,搅拌速率 160 r/min,反应 1 h 后,氨氮去除率为 9.6%;当搅拌速率为 400 r/min 时,1 h 后氨氮去除率为 24.4%,但是,在加入药剂的沉淀反应中,搅拌速率 160 r/min,反应 5 min 后,氨氮去除率就达到 39.4%;400 r/min 转速下,达到 41.3%. 不加药剂时,搅拌速率对氨氮的挥发影响较大,加入药剂后,这种影响减小,即污水中 NH₄⁺-N 的去除由药剂量决定.

2.3 pH 对污水氮、磷去除效果的影响

在鸟粪石沉淀反应中,溶液 pH 是最重要的影响因素之一^[12]. 有研究表明^[13],当 pH 在 9.0~10.7 之间,水处理有最佳的沉淀效果. 但由于污水来源不同、水质各异,达到最佳沉淀效果时的 pH 又会有着显著的不同. 本实验进行了不同 pH 对预处理效果影响的研究. 实验由于加入药剂后,污水 pH 升高,常超过 9.0,因此设计 pH 范围为 9.0、9.5、10.0、10.5、11.0、11.5. 图 1 为 P/Mg/N 比为 1/1/1.2 时,不同 pH 值下

污水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 与 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的沉淀结果。

当 NH_4^+ , PO_4^{3-} , Mg^{2+} 同时在溶液中存在时, 根据溶液 pH 的不同, 发生很多的副反应. 若溶液 pH 较低, H_2PO_4^- 质量浓度会相对较高, 此时主要的生成物是 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; 若溶液 pH 过高, 则会产生更难溶于水的 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀. 这些都会降低对 NH_4^+ 的去除率, 使 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的残留质量浓度增加; 只有在适中的条件下, 才有最大量的 $\text{Mg} \text{NH}_4 \text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 即鸟粪石产生. 由图 1 可知, 在 pH 10.0 时, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率达到最大(87%), $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的残留质量浓度相应最低, 为 30.21 mg/L. 并且, 本反应过程的氮、磷去除规律是, 当 pH 小于 10.0 时, 随着 pH 升高, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率增加, $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的残留质量浓度降低; 在 pH 大于 10.0 后, 随着 pH 升高, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率降低, $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的残留质量浓度增加. 而且 pH 大于 11.0 后, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率下降显著. SONG^[14] 等模拟养猪场污水进行鸟粪石沉淀实验, 当 P/Mg/N 比为 1/1/8, 在 pH 10.5 时 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率最高. 陈瑶^[15] 的研究中, P/Mg/N 比为 1/1/1, 在 pH 9.55 时 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率最高. 这主要是水质差异原因造成.

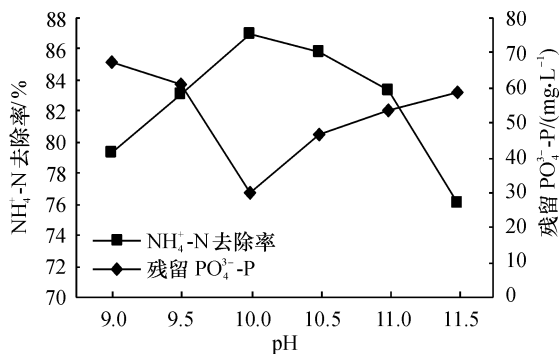


图 1 不同反应 pH 下污水中氮、磷去除结果

Figure 1 The effect of the different pH value on the removal of N and P

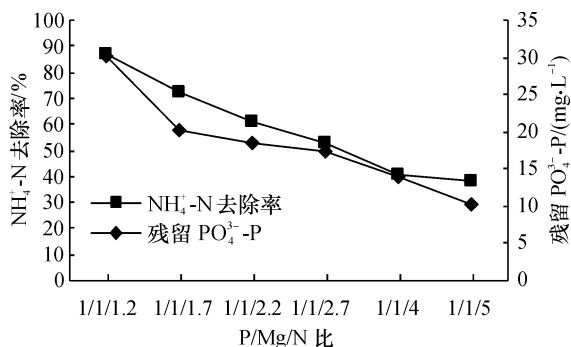


图 2 不同 P/Mg/N 比对污水中氮、磷去除效果

Figure 2 The effect of the different P/Mg/N ratio on the removal of the N and P

2.4 P/Mg/N 摩尔比对污水中氮、磷去除的影响

在鸟粪石沉淀过程中, 溶液 pH 与 PO_4^{3-} 、 Mg^{2+} 和 NH_4^+ 之间摩尔比是最重要的 2 个影响参数^[12]. 养猪场污水中, 氮、磷、镁的质量浓度相差很大, 达不到合适的比例关系时, 必须添加适量的磷盐和镁盐, 才能有较好的预处理效果. 本实验探索了 P/Mg/N 比分别为 1/1/1.2、1/1/1.7、1/1/2.2、1/1/2.7、1/1/4、1/1/5 时的沉淀效果, 图 2 所示, 为反应 pH 10.0 时, 对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 与 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的去除结果.

由图 2 可知, 在相同 pH 下, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率随药剂量的减小而降低, 由高到低依次为 1/1/1.2 > 1/1/1.7 > 1/1/2.2 > 1/1/2.7 > 1/1/4 > 1/1/5, 即在保持 P/Mg 比为 1 时, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率随着 P, Mg 药计量的增大而显著增加, 且 P/Mg/N 比越接近 1/1/1, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率越大. 同样, $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的残留浓度也存在相似的规律, 即随着 P/Mg/N 比的增大而增大, 依次为 1/1/1.2 > 1/1/1.7 > 1/1/2.2 > 1/1/2.7 > 1/1/4 > 1/1/5. 这是因为 P/Mg/N 比越接近 1, Na_3PO_4 用量越多, 但实际的反应过程中, 原水成分复杂, 有各类副反应发生, 消耗量小于理论计算的量, 所以反应完成后, 残余在上清液中 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 浓度也越大.

2.5 温度、反应时间对污水中氮、磷去除的影响

污水中加入药剂后, 立刻有大量的鸟粪石沉淀生成, 表明反应过程速度非常快. 对化学反应而言, 温度与反应时间都会影响化学反应速度. 为了明确本实验中二者对沉淀效果的影响, 实验探索了在不同温度与反应时间下的沉淀效果. 反应温度分别为 25 °C 和 35 °C, 在反应时间每间隔 2 min 时, 取样 3 mL 后立刻用孔径 0.2 μm 醋酸纤维滤膜过滤, 分析滤液的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 与 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 质量浓度随时间的变化(图 3、图 4).

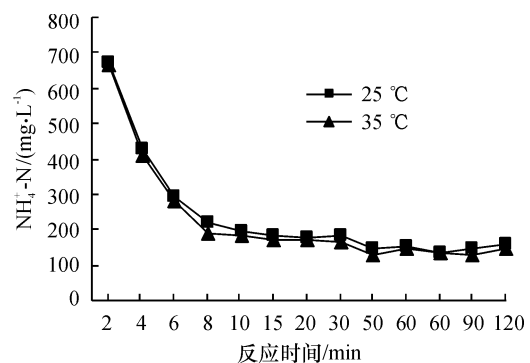


图 3 不同温度下 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度随反应时间的变化

Figure 3 Changes of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ concentration with reaction time at different time

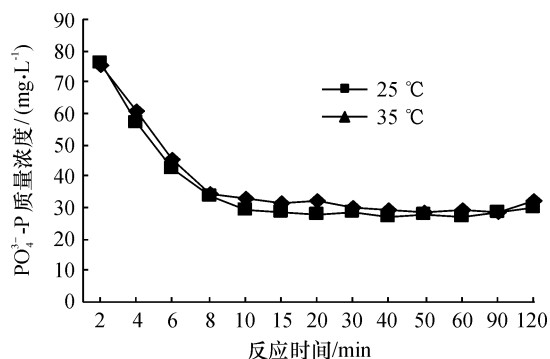


图4 不同温度下残留的 PO_4^{3-} -P质量浓度随反应时间的变化
Figure 4 Changes of phosphate concentration with reaction time at different temperature

在2个温度下污水中 NH_4^+ -N与 PO_4^{3-} -P质量浓度分别随时间变化的趋势相同,且溶液中残留浓度没有明显差异.反应10 min后,溶液中 NH_4^+ -N与 PO_4^{3-} -P质量浓度几乎不随时间而变化;但在10 min内时,各质量浓度降低与反应时间变化呈现一级反应.另外,根据阿伦尼乌斯公式,反应速率常数 $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$,即 $\lg k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \lg A$,其中 E_a 为反应活化能, A 为常数(称为指前因子), E_a 越小, k 越大;反之 E_a 越大, k 越小.本实验生成鸟粪石的反应活化能较低,因此各温度下的反应速率都非常大,反应迅速,所以温度因素对鸟粪石的生成反应影响不大,表明在实际的废水处理中,不需要考虑温度对生成鸟粪石的影响,可简化操作中的条件控制.

3 结论

(1)用鸟粪石沉淀法对某规模化养猪场污水进行前处理,加药剂与调节pH的顺序、搅拌速率、温度、反应时间等都会影响沉淀效果,其中溶液pH与加入的药剂是影响较大的因素.

(2)在一定范围内投加的 MgCl_2 、 Na_3PO_4 越大,氮、磷等污染物的去除率越高;并且P/Mg/N比一定时,溶液在pH 10.0时去除率达到最大,即生成的鸟粪石的量最高,上清液中的各污染物质量浓度最低.

(3)本实验条件下,P/Mg/N比值为1/1/1.2、pH 10.0时,效果最好,即 NH_4^+ -N的去除率与 PO_4^{3-} -P的残留质量浓度分别是87%和30.21 mg/L.但作为预处理方法,可根据后续实验目的和生化处理中允许的 NH_4^+ -N浓度,选择合适的P/Mg/N比,减少 MgCl_2 、 Na_3PO_4 用量,获得最好的处理效果.

参考文献:

- [1] 王方浩,马文奇,窦争霞,等.中国畜禽粪便产生量估算及环境效应[J].中国环境科学,2006,26(5):614-617.
- [2] 邵昌,施锐.从源头上控制污染变废为宝促增产[N].科技日报,2011-03-05.
- [3] RYU H D, KIM D, LEE S I. Application of struvite precipitation in treating ammonium nitrogen from semiconductor wastewater[J]. J Hazard Mater, 2008, 156: 163-169.
- [4] MÜNCH E V, BARR K. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams[J]. Water Res, 2001, 35(1):151-159.
- [5] JAMES D, DOYLE S A, PARSON S. Struvite formation, control and recovery[J]. Water Res, 2002, 36(16):3925-3940.
- [6] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,1992.
- [7] ANTON PERERA P W, WU W X. Struvite recovery from swine waste biogas digester effluent through a stainless steel device under constant pH conditions[J]. Biomed Environ Sci, 2009, 22(3):201-209.
- [8] STRATFUL I, SCRIMSHAW M D, LESTER J N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate[J]. Water Res, 2001, 35(17):4191-4199.
- [9] 马姝,唐鹏武,欧阳国强,等.减压挥发法处理氨氮废水研究[J].精细化工中间体,2008,38(3):65-67.
- [10] 吴方同,苏秋霞,孟了.吹脱法去除城市垃圾填埋场渗滤液中的氨氮[J].给水排水,2001,27(6):20-23.
- [11] 庄源益,戴树桂,张明顺.水中氨氮挥发影响因素探讨[J].环境化学,1995,14(4):343-346.
- [12] MÜNCH E V, BARR K. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams[J]. Water Res, 2001, 35(1):151-159.
- [13] OHLINGER K N, YOUNG T M, SCHROEDER E D. Predicting struvite formation in digestion[J]. Water Res, 1998, 32(12):3607-3621.
- [14] SONG Yonghui, PENG Yuan, ZHENG Binghui, et al. Nutrients removal and recovery by crystallization of magnesium ammonium phosphate from synthetic swine wastewater[J]. Chemosphere, 2007, 69(2):319-324.
- [15] 陈瑶.以鸟粪石的形式同时从污水处理厂回收氨氮和磷的实验研究[D].长沙:湖南大学,2006.

(下转第106页)