

# 环境科学

# ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2019
Vol.40 No.9
第40卷 第9期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第40卷 第9期
2019年9月15日

# 目 次

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第40卷 第9期 2019年9月
Vol. 40, No. 9 Sep., 2019

# 从剩余污泥厌氧发酵上清液中以鸟粪石形式回收磷

畅萧, 曾薇*, 王保贵, 许欢欢
(北京工业大学环境与能源工程学院, 城镇污水深度处理与资源化利用技术国家工程实验室, 北京 100124)

**摘要**: 为了实现以鸟粪石(MAP, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$)的形式回收剩余污泥厌氧发酵上清液中的氮磷, 研究了氮磷溶出的最佳条件及不同的反应条件对氮磷回收的影响. 结果表明在pH为10.5, 温度为35℃时, 发酵液中溶出的氨氮与正磷酸盐质量浓度皆在第5 d达到峰值; 在添加磷源的条件下, 磷回收的最佳条件为pH=9.5、N∶P=0.8、Mg∶P=1.8; 未添加磷源的条件下, 回收磷的最佳条件为pH=9.5、Mg∶P=1.6、转速200 $r \cdot min^{-1}$. 此外, 降低N∶P摩尔比对于鸟粪石的形态和纯度均有显著影响. 利用扫描电镜(SEM)、X光微区分析(EDS)、X射线衍射(XRD)和傅里叶红外光谱(FTIR)等手段对回收产物进行了表面相貌及物相组成分析, 证实了沉淀物的主要成分为MAP. 以鸟粪石形式回收剩余污泥中的氮磷, 是实现污泥资源化的一种有效手段.

**关键词**: 剩余污泥; 厌氧发酵; 氨氮; 磷酸盐; 鸟粪石
**中图分类号**: X703 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2019)09-4169-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201811258

# Recovery of Phosphorus in the Form of Struvite from the Anaerobic Fermentation Supernatant of Excess Sludge

CHANG Xiao, ZENG Wei*, WANG Bao-gui, XU Huan-huan
(National Engineering Laboratory for Advanced Municipal Wastewater Treatment and Reuse Technology, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract**: To recover nitrogen and phosphorus from the supernatant of anaerobic fermentation of excess sludge in the form of struvite (MAP, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), the optimum conditions of nitrogen and phosphorus dissolution and the effects of different reaction conditions on nitrogen and phosphorus recovery were studied. The results showed that the concentration of ammonia nitrogen and orthophosphate that dissolved in the fermentation liquid peaked on the fifth day of the experiment at pH 10.5 and 35℃. When a phosphorus source was and was not added, the optimum conditions for recovering phosphorus were pH=9.5, N∶P=0.8, and Mg∶P=1.8 and pH=9.5, Mg∶P=1.6, and speed=200 $r \cdot min^{-1}$, respectively. In addition, reducing the N∶P molar ratio had a significant effect on the morphology and purity of the struvite. Scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometry (EDS), X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) were used to analyze the surface appearance and phase composition of the recovered products. The main component of the precipitate was MAP. Recovery of nitrogen and phosphorus in excess sludge in the form of struvite is an effective means for realizing sludge resource utilization.

**Key words**: excess sludge; anaerobic fermentation; ammonia nitrogen; phosphate; struvite

磷是一种生物体所必需的基本营养素, 它在农业和工业发展中发挥着不可替代的重要作用[1]. 然而, 磷矿石的不可替代性使其具备不可再生的特点[2]. 国内外研究表明, 有相当一部分的磷经过污水处理系统进入到污泥中, 污泥中磷的含量(占污泥干重)约为1%~3%[3]. 如果污泥直接投入到海中或土地填埋, 磷和氮的浸出会对环境造成严重的二次污染[4]. 因此, 文献[5]中再次对污泥无害化处理处置提出较高的要求, 并强调在坚持无害化处理的同时, 鼓励采用能源化、资源化技术手段, 尽可能回收污泥中的能源和资源. 污泥在处理(如浓缩、脱水以及消化)过程中, 由于厌氧环境的存在, 会释放部分磷到上清液中, 污水中20%~50%的磷和部分氮将返回到污水处理系统[6], 若将上清液回流到污水处理厂前段, 不仅会导致磷负荷增高, 降低磷的去除率[7], 还会影响出水磷的达标, 造成水体的富营养化. 因此, 污水处理厂为磷的回收提供了可能[8], 从其中获取的磷资源可替代部分磷矿开采[9~11]. 通过MAP法对剩余污泥中的氮磷进行再循环, 不仅能减缓磷资源的流失, 还能减少污水处理系统的磷氮负荷[12]. 此外, 鸟粪石作为一种优良的缓释肥料[13], 具有较高的商业价值.

提高剩余污泥中氮磷回收率的关键, 在于污泥中氮磷最大限度地释放[14], 而污泥发酵预处理是氮磷释放的有效途径. 污泥预处理可以破解胞外聚合物(EPS)、污泥细胞和二价阳离子桥接结构, 增强生物的可降解性能[15]. 在污泥发酵过程中, 随着蛋白质的水解, 以及污泥细胞的破碎, 在污泥发酵

**收稿日期**: 2018-11-30; **修订日期**: 2019-03-21
**基金项目**: 国家重点研发计划项目(2016YFC0401103)
**作者简介**: 畅萧(1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: 2480361711@qq.com
* 通信作者, E-mail: zengwei@bjut.edu.cn

过程中会释放出大量的氮磷元素，不利于发酵液作为脱氮除磷的外加碳源使用. 氮磷元素和腐殖酸是植物生长所需的营养物质，因此对其回收有着重要的意义[1].

市政污泥厌氧消化过程中产生的污水[16~18]是鸟粪石研究最广泛的氮磷来源. 城市废水中含有 $PO_4^{3-}$ 质量浓度为 21 ~ 270 mg·L$^{-1}$，$NH_4^+$ 质量浓度为 168 ~ 1 400 mg·L$^{-1}$. 对于鸟粪石沉淀，当正磷酸盐质量浓度较低( < 55 mg·L$^{-1}$)时，需要补充磷盐($H_3PO_4$ 和 $KH_2PO_4$)的添加[18]. 而在废水污泥颗粒中，固定磷需要使用一些预处理方法(酸碱、微波或增强生物除磷)来辅助增强鸟粪石形成[19,20]. 虽然国内外 MAP 结晶成粒技术的研究较多，但大多集中在对高氨氮、高磷浓度污水的研究上[21]，而当原污水磷浓度较低时，生成的 MAP 多为颗粒细小的粉末状，其难以从水中分离，易随出水流失，不利于 MAP 的回收. 同时，污泥浓缩上清液或未经消化的污泥脱水液中磷浓度较低，通常小于 100 mg·L$^{-1}$. 因此，有必要针对 100 mg·L$^{-1}$以下的低磷溶液开展研究，并与添加磷源之后的高浓度溶液进行对比. 本研究首先探究了污水处理厂污泥厌氧消化液的最佳释放氮磷的条件，然后针对不同磷浓度的污泥厌氧消化液，考察了 MAP 结晶法处理的最佳工艺条件，并利用扫描电镜(SEM)、X 光微区分析(EDS)、X 射线衍射(XRD)及傅立叶红外光谱(FTIR)对沉淀产物进行形态和成分分析，旨在为 MAP 结晶法用于污泥厌氧消化液中氮磷的回收提供参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 污泥来源及试验装置

本试验污泥取自北京市小红门污水处理厂的二沉池剩余污泥. 将收集的污泥先在 4℃下静置 12 h，去掉多余上清液后储存在 4℃的冰箱中，以便试验过程中保持污泥的新鲜度. 脱水污泥的含水量为 97.6%，pH 6.8 ~ 7.3，总悬浮固体(TSS)质量浓度为24 000 mg·L$^{-1}$ ± 1 000 mg·L$^{-1}$，挥发性固体(VSS)质量浓度为14 000 mg·L$^{-1}$ ± 500 mg·L$^{-1}$，可溶性化学需氧量(SCOD)质量浓度为 153 mg·L$^{-1}$ ± 5 mg·L$^{-1}$.

本试验 SBR 厌氧发酵罐为有机玻璃制作的圆柱形，罐体内径 180 mm，高 400 mm，有效容积 10.17 L. 搅拌桨采用螺旋桨式，即一对桨叶之间相互垂直并与水平面成 45°角. 该装置每个探头插口均带有内丝封头、螺帽及密封环，可阻止外界空气进入保证厌氧环境.

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 剩余污泥厌氧发酵试验

取 500 mL 浓缩后的污泥平均加入到 5 个小试厌氧反应器中，通过单因素法分别研究了发酵时间、发酵温度及发酵 pH 对污泥氮磷释放的影响，未调节 pH 的反应器为空白试验. 试验 pH 调节使用浓度为 2 mol·L$^{-1}$的 NaOH 溶液和 2 mol·L$^{-1}$的 HCl.

#### 1.2.2 从添加磷源的发酵液中回收磷

取发酵后的污泥溶液以5 000 r·min$^{-1}$离心 5 min，通过 0.45 μm 的滤膜过滤，用紫外分光光度计测上清液中磷酸盐和氨氮的质量浓度. 将体积为 500 mL 的上清液平均加入到 5 个 150 mL 的锥形瓶中，试验中 N∶P 摩尔比采用浓度为0.1 mol·L$^{-1}$的 P 溶液调节，Mg∶P 摩尔比采用浓度为0.1 mol·L$^{-1}$的 $Mg^{2+}$溶液调节，pH 调节使用浓度为 2 mol·L$^{-1}$的 NaOH 溶液和 2 mol·L$^{-1}$的 HCl. 本试验采用单因素轮换法，具体操作方法为：固定每个锥形瓶中溶液的 N∶P = 0.8 和 Mg∶P = 1.2，调节溶液 pH 值为(8 ~ 10.5)，选择最佳的 pH；在最佳的 pH 下，固定 N∶P = 0.8，调节溶液的 Mg∶P 摩尔比(1.2∶1、1.6∶1、1.8∶1、2∶1和 2.2∶1)，确定最佳的 Mg∶P 摩尔比；在最佳的 pH 和 Mg∶P 摩尔比下，调节溶液的 N∶P 摩尔比为(0.4∶1、0.6∶1、0.8∶1、1∶1和 1.2∶1)，确定最佳的 N∶P 摩尔比. 锥形瓶均在六联搅拌机中以 200 r·min$^{-1}$搅拌反应 20 min，沉淀 50 min，离心过膜后测定上清液中的磷酸盐和氨氮的质量浓度，并计算两者的剩余摩尔量及去除率. 本试验中添加的磷源为 $Na_2HPO_4$，镁源为 $MgCl_2$，均为分析纯.

#### 1.2.3 从未添加磷源的发酵液中回收磷

取发酵后的污泥溶液以5 000 r·min$^{-1}$离心 5 min，通过 0.45 μm 的滤膜过滤，用紫外分光光度计测上清液中磷酸盐和氨氮的质量浓度. 将体积为 600 mL 的上清液平均加入到 6 个 150 mL 的锥形瓶中，调节 pH、Mg∶P 摩尔比的溶液与1.2.2 节中的一样. 采用单因素轮换法，具体操作方法为：固定每个锥形瓶中溶液的 Mg∶P = 1.2，调节溶液 pH 值为(8 ~ 10.5)，选择最佳的 pH；在最佳的 pH 下，调节不同的 Mg∶P 摩尔比(1.2∶1、1.6∶1、1.8∶1、2∶1和 2.2∶1)，确定最佳的 Mg∶P 摩尔比；在最佳的 pH、Mg∶P 摩尔比下，使锥形瓶在六联搅拌机中以不同的转速(200、300、400、500 和 600 r·min$^{-1}$)搅拌反应 20 min，沉淀 50 min. 每个因素试验之后，均将反应结束的溶液离心过膜后测定磷酸盐和氨氮质量浓度，并计算两者的剩余摩尔量及去除率.

### 1.3　分析方法

污泥上清液中的氨氮和正磷酸盐的质量浓度，分别采用纳氏试剂光度法和钼锑抗分光光度法进行测定. 污泥溶液的 pH 值采用便携式 pH 计(WTW, SenTix® 940, 德国)测量, SCOD 采用连华科技 5B-1 型 COD 快速测定仪测定. 反应得到的沉淀物先用蒸馏水洗涤 3 次, 在 70℃ ±1℃ 的烘箱中干燥 48h 后, 用 SEM-EDS (SU3500, 日立)、XRD (D8 ADVANCE, BRUKER, 德国)和 FTIR(VERTEX70, 德国)分析沉淀物的形态特征及元素组成.

## 2　结果与讨论

### 2.1　污泥发酵水解

污泥水解程度可以通过上清液中 SCOD 的质量浓度的变化来表示, SCOD 质量浓度越高表明污泥的水解程度越高[22, 23]. 图 1 显示了不同 pH、温度及发酵时间对 SCOD 溶出的影响, 在整个试验过程中保持同一个 pH. 由图 1(a)可知, 每个反应器前 5d 的 SCOD 质量浓度随时间逐渐增加, 这表明污泥中越来越多的颗粒状有机物变成可溶性底物. 然而, 不同 pH 值下产生的 SCOD 量是完全不同的, 原因是产生的可溶性蛋白质和碳水化合物在不同的 pH 下是不同的. 在发酵第 5d, 碱性(pH = 10.0)条件下的 SCOD(4 741 mg·L$^{-1}$)显著高于接近中性(pH = 8.0 和 SCOD = 2 062 mg·L$^{-1}$)、酸性(pH = 4.0 和 SCOD = 514 mg·L$^{-1}$)或空白试验中的 SCOD (887.9 mg·L$^{-1}$). 由于所有批式反应器中的 TCOD 相同, 因此碱性条件下 SCOD 与 TCOD 的比值远高于其它发酵条件. 在碱性条件下污泥更容易水解, 这是因为在碱性条件下促使 EPS 中的酸性基团分离, 使污泥表面的胞外聚合物带的负电荷增加, 这些带负电的 EPS 基团之间相互排斥, 从而使碳水化合物和蛋白质被大量解析出来[24]. 从图 1(b)可知, 不同的温度条件下, 上清液中的 SCOD 质量浓度变化趋势一致, 即在发酵第 5d 达到峰值. 在出现峰值时, 不同温度条件下 SCOD 质量浓度高低依次为 35℃ > 40℃ > 30℃ > 25℃ > 空白, 最大 SCOD 质量浓度为5 800 mg·L$^{-1}$, 是空白的 4 倍多, 因此, 适当提高发酵温度有助于促进污泥水解, 增大 SCOD 的生成量, 这与李倩倩等[25]的研究结果一致. 其原因可能是较高的温度可以提高蛋白质和多糖等有机物的溶解度[26], 且中温条件(35℃)能够提高水解菌的生长速率和新陈代谢速率, 增加水解菌的数量, 从而增加发酵液中 SCOD 的生成量[27].

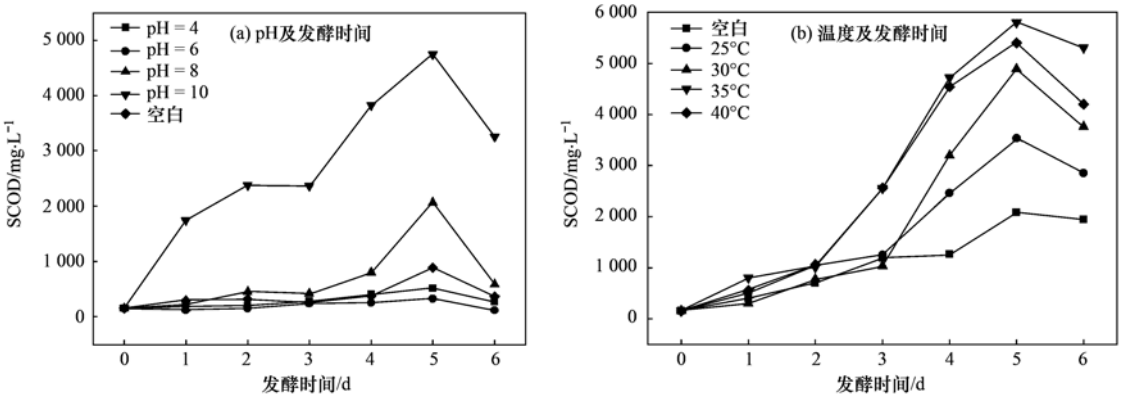



**图 1　不同 pH、温度及发酵时间对 SCOD 溶出的影响**

Fig. 1　Effects of different pH, temperature, and fermentation time on SCOD dissolution

### 2.2　污泥上清液中磷酸盐及氨氮质量浓度的变化

#### 2.2.1　厌氧发酵 pH 及发酵时间对磷酸盐及氨氮溶出的影响

污泥溶液 pH 对污泥发酵溶出氮磷有较大的影响. 如图 2 所示, pH 为 10 时磷酸盐及氨氮溶出量是空白试验下的 3 倍左右. 这是因为高 pH 条件能够破坏微生物的细胞壁及细胞膜, 导致细胞裂解, 使胞外聚合物(EPS)中蛋白质和多糖有效溶解并释放至系统中. 蔡英超等[28]在室温条件下考察了 pH 值对剩余污泥发酵的影响, 发现在碱性条件下剩余污泥更容易水解, 蛋白质、碳水化合物和 SCFAs 等产量都显著提升. 由图 2 可知发酵液中氨氮质量浓度显著高于磷酸盐质量浓度, 这与 Banister 等[29]的报道相同. 这是因为氨氮是由蛋白质和尿素等有机氮物质分解而成, 磷酸盐是由磷脂双分子层和多磷酸颗粒分解而成. 磷脂双分子层和多磷酸颗粒含量显著低于蛋白质和尿素等有机氮物质, 所以污泥厌氧发酵液中氨氮质量浓度显著高于磷酸盐质量浓度. 因此在本研究中将 pH 控制在 10 左右.

#### 2.2.2　厌氧发酵温度及发酵时间对磷酸盐和氨氮溶出的影响

发酵温度对剩余污泥厌氧发酵时磷酸盐及氨氮的释放有显著的影响. 由图 3 可知, 磷酸盐和氨氮浓度在 1 ~ 5 d 均随发酵时间的延长而增加, 在第 5

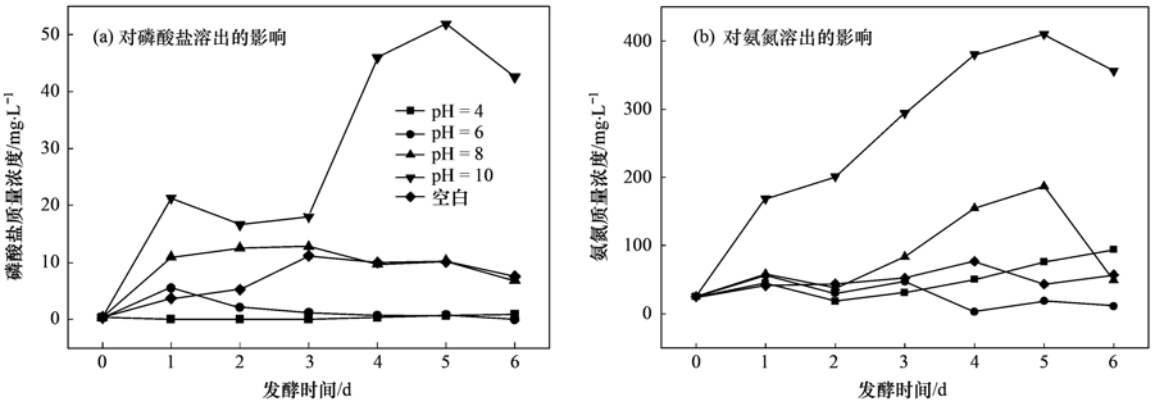



**图 2 不同发酵时间及 pH 对磷酸盐及氨氮溶出的影响**

Fig. 2 Effects of different fermentation time and pH on the dissolution of phosphate and ammonia nitrogen

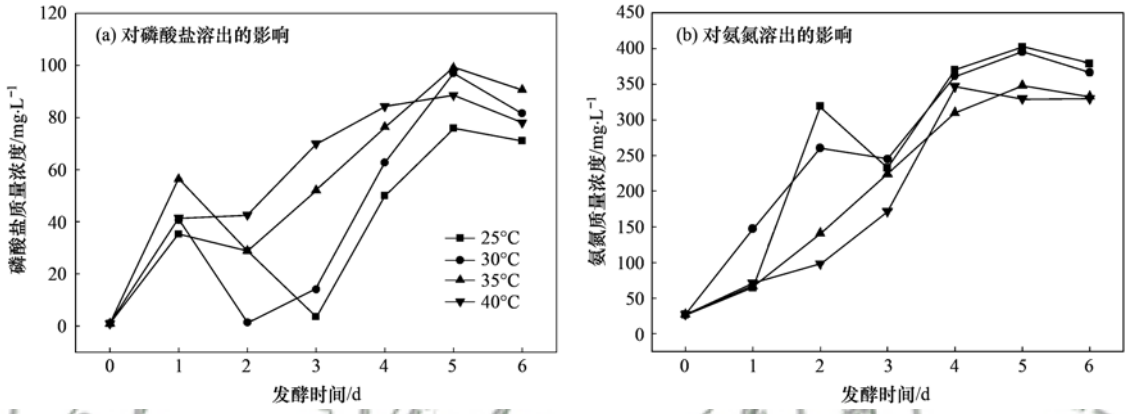



**图 3 不同发酵时间及温度对磷酸盐及氨氮溶出的影响**

Fig. 3 Effects of different fermentation time and temperature on the dissolution of phosphate and ammonia nitrogen

d 达到最大质量浓度后开始缓慢下降. 两者区别在于磷酸盐在 35℃ 释放量最佳, 而氨氮在 25℃ 达到最佳. 由于从上清液中以鸟粪石形式进行磷回收, 氨氮本身是过量的, 所以选择磷酸盐释放的最佳温度 35℃. 磷酸盐在 35℃ 质量浓度最高, 是由于 35℃ 条件下污泥溶出的 SCOD 质量浓度较高[图 1(b)], 且微生物的活性较强, 较多的蛋白质和含磷有机物被水解产酸[30].

## 2.3 MAP 法回收氮磷的影响因素

### 2.3.1 磷源及 pH 对磷酸盐和氨氮回收率的影响

pH 是影响鸟粪石结晶成粒最重要的因素之一, pH 不仅影响鸟粪石在溶液中的溶解度, 还可以通过影响溶液的过饱和状态进而影响鸟粪石的生成. 尽管 $H^+$ 不直接影响溶液中的离子平衡, 但游离 $NH_4^+$ 和 $PO_4^{3-}$ 离子的质量浓度高度依赖 pH 值[31]. 在本研究中, 为了确定 MAP 反应的最佳 pH 值, 将污泥厌氧发酵上清液按照 1.2.2 节及 1.2.3 节的步骤进行操作. 上清液中的磷酸盐、氨氮剩余浓度及两者的回收率如图 4 所示. 从中可知无论是否添加磷源, 磷酸盐和氨氮的回收率变化趋势基本一致, 均在 pH 为 9.5 时达到峰值. 继续提高 pH, 磷酸盐与氨氮回收率均出现增加缓慢或者下降, 这是因为当 pH 值提高到一定程度, 溶液中的 $OH^-$ 离子可能与 $Mg^{2+}$ 反应生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀, 使溶液中 $Mg^{2+}$ 减少, 从而影响鸟粪石沉淀继续生成. 所以, 磷酸盐的去除率无法继续提高. 由于本试验发酵液中的氨氮浓度是磷酸盐的 3 倍多, 所以鸟粪石的回收以磷酸盐含量为主, 因此由图 4 所示在两种情况下磷酸盐的回收率最高均达到 90%, 而不添加磷源的氨氮回收率显著低于添加磷源时的回收率.

### 2.3.2 磷源及镁磷摩尔比对磷酸盐和氨氮回收率的影响

污泥预处理后的上清液中 $NH_4^+$-N 的浓度为 $PO_4^{3-}$-P 的 3 倍, 表明氨氮是过量的, 因此, Mg: P 摩尔比是 MAP 从上清液中回收 $PO_4^{3-}$-P 的关键影响因素. 本研究中为了确定不同 Mg: P 摩尔比对磷酸盐和氨氮回收率的影响, 将污泥厌氧发酵上清液按照 1.2.2 节及 1.2.3 节的步骤进行操作. 上清液中剩余的磷酸盐、氨氮浓度及两者的回收率如图 5 所示. 从中可知, 无论是否添加磷源, 在 Mg: P 摩尔比为1.2 ~ 1.6 时磷酸盐回收率均呈现上升趋势, 这是因为生成 MAP 的理论摩尔比是 1∶1∶1, 根据化学

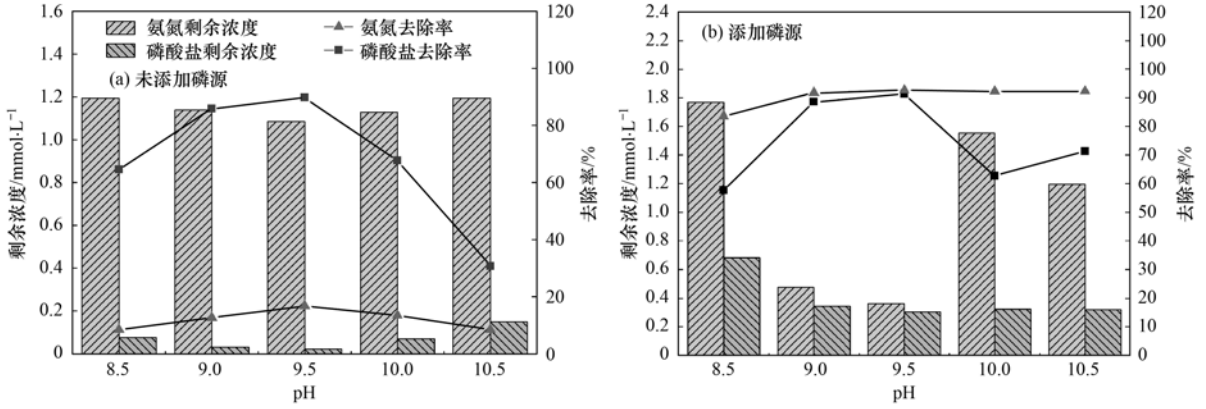



**图 4　磷源及 pH 对磷酸盐和氨氮回收率的影响**

Fig. 4　Effects of phosphorus source and pH on the recovery of phosphate and ammonia nitrogen

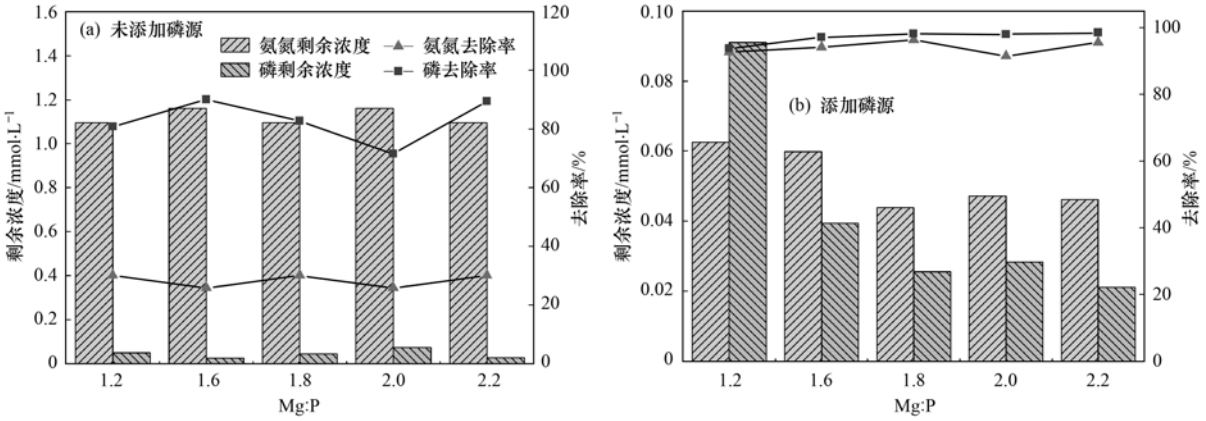



**图 5　磷源及 Mg∶P 摩尔比对磷酸盐和氨氮回收率的影响**

Fig. 5　Effects of phosphorus source and pH on the recovery of phosphate and ammonia nitrogen

反应平衡原理，增加任一种反应物的量都会促进反应向正方向进行. 因此，过量的 $Mg^{2+}$ 或 $NH_4^+$ 都将促进反应向生成 MAP 的方向进行，从而降低残余磷酸盐浓度，提高磷的回收率. 继续提高 Mg∶P 摩尔比，磷回收率降低或者提高缓慢，可能是因为一部分镁离子与高质量浓度的 SCOD(如蛋白质，上清液中的脂质)结合甚至与 SCOD 共沉淀[32]. 在未添加磷源的条件下 Mg∶P 摩尔比为1.6 时取得最高回收率，在添加磷源的条件下 Mg∶P 摩尔比为1.8 时取得最高回收率.

**2.3.3　磷源、氮磷摩尔比及搅拌转速对磷酸盐和氨氮回收率的影响**

在添加磷源的条件下，研究了 N∶P 摩尔比对磷酸盐和氨氮回收率的影响，发现磷酸盐与氨氮的去除率随 N∶P 摩尔比增加而升高[图 6(a)]. 由 MAP 生成反应可知，磷酸盐浓度的升高有利于反应向正方向进行，同时使氨氮去除率升高. 因此在添加磷源时选择 N∶P = 0.8 为最佳条件. 在未添加磷源的情况

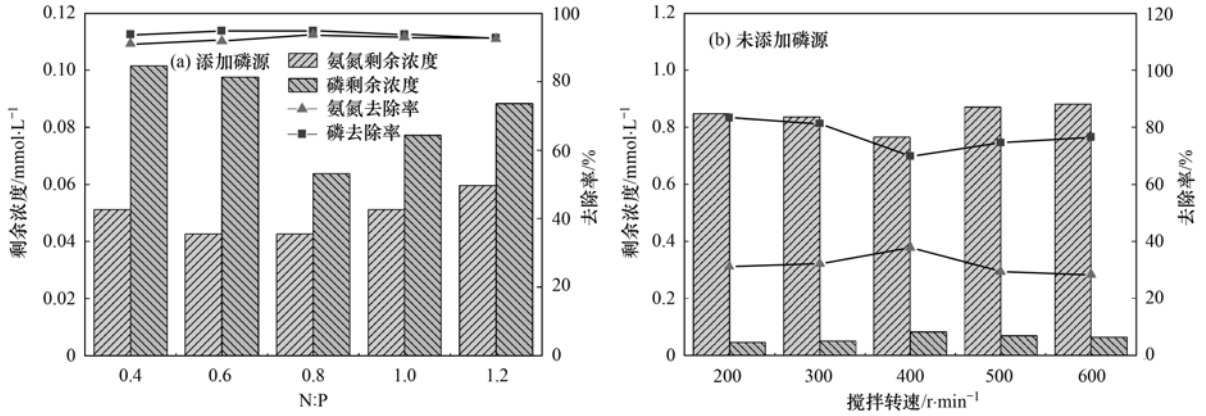


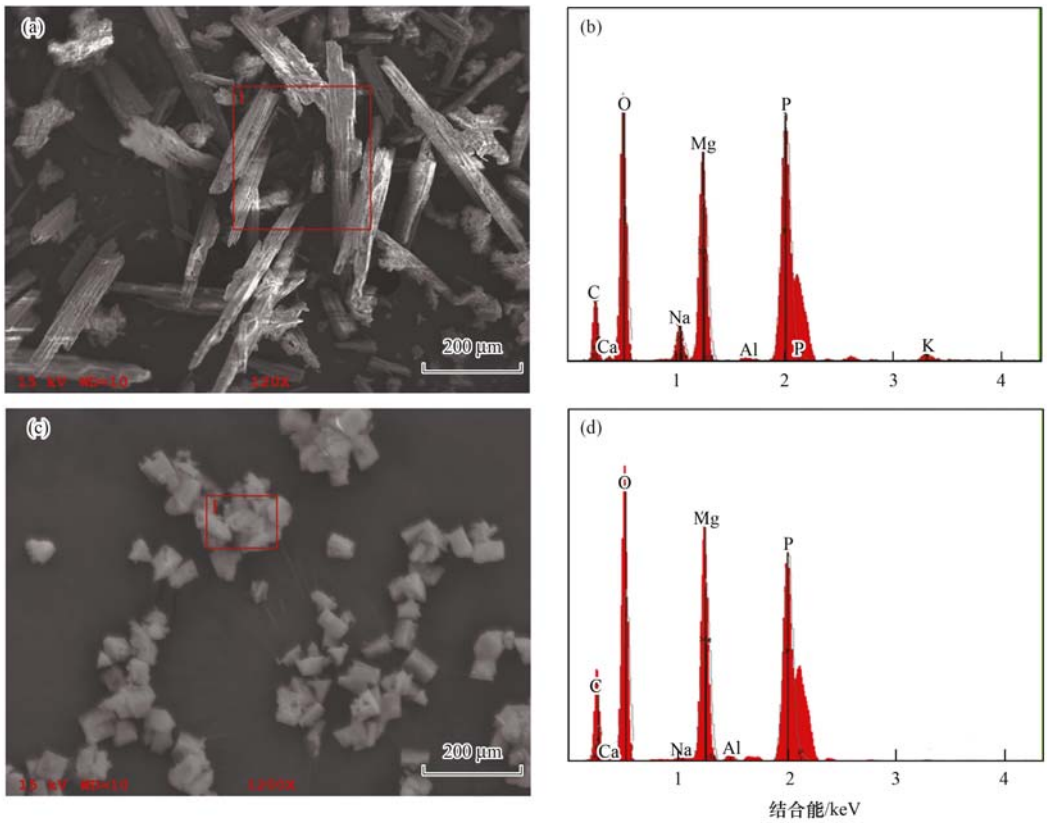

**图 6　磷源、N∶P 摩尔比及搅拌转速对磷酸盐和氨氮回收率的影响**

Fig. 6　Influence of phosphorus source, N∶P molar ratio, and agitation speed on the recovery of phosphate and ammonia nitrogen

下，研究了搅拌转速对磷酸盐和氨氮回收率的影响，发现在搅拌转速为 200 $r \cdot min^{-1}$时，磷酸盐及氨氮均达到了最高回收率. 这是因为当搅拌转速较大时，一方面使污泥上清液与加入的镁和氢氧化钠快速均匀混合，另一方面提高了各离子间和小晶体间碰撞的可能次数，而且转速较低，离子和小晶体结合后不易分离. 当转速大于 200 $r \cdot min^{-1}$时，磷酸盐和氨氮的回收率都出现了下降，这是因为搅拌强度过大，由此造成的大水力剪切作用又会使碰撞在一起的离子和小晶体无法牢固结合，或者小晶体无法持续生长. 因此，转速应该控制在 200 $r \cdot min^{-1}$左右.

## 2.4 回收产物的特征分析

收集在最优条件下获得的沉淀物，利用 SEM-EDS、FTIR 及 XRD 等手段进行特征分析. 添加磷源的 SEM 图像[图 7(a)]显示出鸟粪石晶体是典型棱柱形[33]，Huang 等[34]报道了使用 $MgCl_2$ 作为 $Mg^{2+}$源的类似晶体形状. EDS 显示[图 7(b)和图 7(d)]，沉淀物的主要特征峰是 C、Mg、P 和 O 的峰. FTIR 分析回收产物的红外光谱与 MAP 相近(图8)，3 700 ~ 2 500 $cm^{-1}$波段表明结晶水合物的




(a)添加磷源的 SEM；(b)添加磷源的 EDS；(c)未添加磷源的 SEM；(d)未添加磷源的 EDS

**图 7 回收产物的 SEM-EDS 图像**

Fig. 7 SEM-EDS images of the recovered products

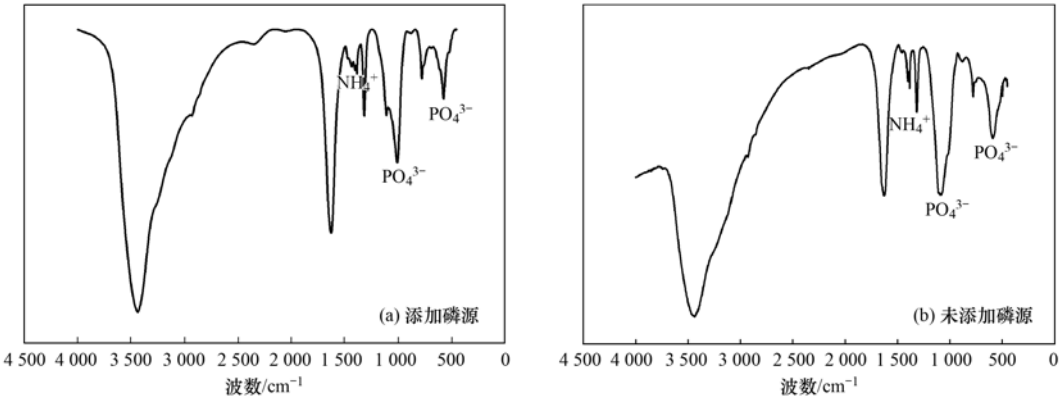



**图 8 回收产物的 FTIR 图谱**

Fig. 8 FTIR spectra of the recovered products

存在，1 649 $cm^{-1}$波段附近的傅里叶红外光谱分析为 H—OH 结合键，1 445 $cm^{-1}$波段是 $NH_4^+$ 的特征峰[35]，1 077 $cm^{-1}$和 567 $cm^{-1}$波段是 $PO_4^{3-}$ 的特征峰[28]，说明产物包含 $NH_4^+$、$PO_4^{3-}$ 和 $H_2O$ 基团. 此外，XRD 对比分析显示(图 9)，未添加磷源的 XRD 图谱在 20°和 40°(2$\theta$)之间具有低强度的宽峰. 有研究表明，该宽峰为无定形的衍射峰[36]，说明沉淀物中包含无定形固体，这与 SEM 图像[图 7(c)]显示的无定形板状结构相对应. 通过与鸟粪石标准卡片对比，发现添加磷源的鸟粪石纯度明显比未添加磷源的高.

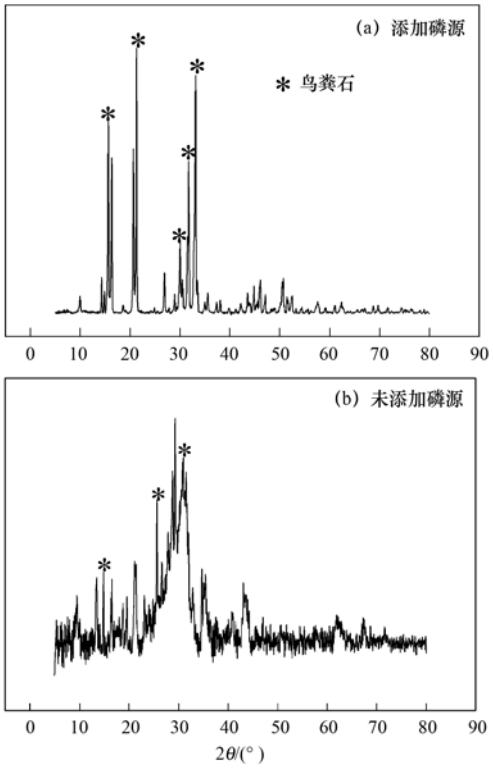



**图 9　回收产物的 XRD 图谱**

Fig. 9　XRD spectra of the recovered products

## 3　结论

(1) pH、温度和发酵时间是影响剩余污泥厌氧发酵的重要因素. 碱性(pH = 10)条件下剩余污泥更容易水解，蛋白质、碳水化合物和 SCOD 等产量都显著提高，并且中温条件(35℃)能够提高水解菌的生长速率和新陈代谢速率，增加水解菌的数量，从而增加发酵液中的 SCOD 生成量.

(2) pH、Mg∶P 摩尔比、N∶P 摩尔比及搅拌转速是影响 MAP 法回收氮磷的重要因素. 鸟粪石形成的最佳 pH 均为 9.5，Mg∶P 摩尔比为1.6 ~ 1.8，搅拌转速为 200 $r \cdot min^{-1}$.

(3) N∶P 摩尔比是影响鸟粪石成分的关键影响因素，当其低于 1 时，通过 SEM 和 XRD 图谱可知形成的 MAP 晶体更大，与标准鸟粪石的匹配度更高. 故以 MAP 法回收氮磷的过程中，应尽量降低 N∶P 摩尔比，以保证沉淀物的纯度.

(4)以鸟粪石形式从剩余污泥中回收氮磷，是剩余污泥资源化利用的一种有效方法. 发酵液回收氮磷后可与市政污水一起进入污水处理厂处理，无二次污染物产生，具有广阔的应用前景.

**参考文献：**

[1] Chen M P, Graedel T E. The potential for mining trace elements from phosphate rock[J]. Journal of Cleaner Production, 2015, **91**: 337-346.

[2] Larsen T A, Udert K M, Lienert J. Source separation and decentralization for wastewater management[M]. London: IWA Publishing, 2013. 29-44.

[3] Fischer F, Bastian C, Happe M, *et al*. Microbial fuel cell enables phosphate recovery from digested sewage sludge as struvite[J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(10): 5824-5830.

[4] Korboulewsky N, Dupouyet S, Bonin G. Environmental risks of applying sewage sludge compost to vineyards: carbon, heavy metals, nitrogen, and phosphorus accumulation[J]. Journal of Environmental Quality, 2002, **31**(5): 1522-1527.

[5] “十三五”城镇污水垃圾处理设施建设迎中期评估[J]. 给水排水, 2018, **54**(8): 98.

[6] Parsons S A, Smith J A. Phosphorus removal and recovery from municipal wastewaters[J]. Elements, 2008, **4**(2): 109-112.

[7] 毕薇. 碱解剩余污泥上清液制备磷酸铵镁的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014. 15-17.
Bi W. Study on magnesium ammonium phosphate production from the alkaline hydrolysis supernatant of excess sludge from the second level biochemical sewage treatment plant [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014. 15-17.

[8] Schoumans O F, Bouraoui F, Kabbe C, *et al*. Phosphorus management in Europe in a changing world[J]. Ambio, 2015, **44Suppl 2**: 180-192.

[9] Egle L, Zoboli O, Thaler S, *et al*. The Austrian P budget as a basis for resource optimization[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2014, **83**: 152-162.

[10] Zoboli O, Laner D, Zessner M, *et al*. Added values of time series in material flow analysis: the Austrian phosphorus budget from 1990 to 2011[J]. Journal of Industrial Ecology, 2016, **20**(6): 1334-1348.

[11] Zoboli O, Zessner M, Rechberger H. Supporting phosphorus management in Austria: potential, priorities and limitations[J]. Science of the Total Environment, 2016, **565**: 313-323.

[12] Pastor L, Mangin D, Ferrer J, *et al*. Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant [J]. Bioresource Technology, 2010, **101**(1): 118-125.

[13] Zou J T, Li Y M. Anaerobic fermentation combined with low-temperature thermal pretreatment for phosphorus-accumulating granular sludge: release of carbon source and phosphorus as well as hydrogen production potential[J]. Bioresource Technology, 2016, **218**: 18-26.

[14] 沈雪莲, 周振, 任伟超, 等. 城镇污水处理厂污泥中磷的形态分布及生物可利用性分析[J]. 环境工程学报, 2016, **10**(3): 1200-1204.
Shen X L, Zhou Z, Ren W C, *et al*. Fractionation and

bioavailability of phosphorus in sludge from municipal wastewater treatment plants [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, **10**(3): 1200-1204.

[15] Gallipoli A, Gianico A, Gagliano M C, *et al*. Potential of high-frequency ultrasounds to improve sludge anaerobic conversion and surfactants removal at different food/inoculum ratio [J]. Bioresource Technology, 2014, **159**: 207-214.

[16] Jin X D, Gu P, Zhang G H, *et al*. Removal of nickel and strontium from simulated radioactive wastewater via a pellet coprecipitation-microfiltration process [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, **301**(2): 513-521.

[17] Uysal A, Yilmazel Y D, Demirer G N. The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **181**(1-3): 248-254.

[18] Latifian M, Liu J, Mattiasson B. Struvite-based fertilizer and its physical and chemical properties[J]. Environmental Technology, 2012, **33**(24): 2691-2697.

[19] Bi W, Li Y Y, Hu Y Y. Recovery of phosphorus and nitrogen from alkaline hydrolysis supernatant of excess sludge by magnesium ammonium phosphate[J]. Bioresource Technology, 2014, **166**: 1-8.

[20] Sun R, Xing D F, Jia J N, *et al*. Methane production and microbial community structure for alkaline pretreated waste activated sludge[J]. Bioresource Technology, 2014, **169**: 496-501.

[21] 黄羽. 机械搅拌-微滤组合工艺处理含锶废水[D]. 天津: 天津大学, 2014. 17-20.
Huang Y. Treatment of strontium-containing wastewater by combined process of mechanical mixing and microfiltration[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014. 17-20.

[22] 毋海燕. 碱性条件下温度对初沉污泥水解及产酸的影响[J]. 净水技术, 2018, **37**(6): 29-35.
Wu H Y. Influence of temperature on hydrolysis and acidification of primary sludge under alkaline condition [J]. Water Purification Technology, 2018, **37**(6): 29-35.

[23] Andreasen K, Petersen G, Thomsen H, *et al*. Reduction of nutrient emission by sludge hydrolysis[J]. Water Science and Technology, 1997, **35**(10): 79-85.

[24] Cassini S T, Andrade M C E, Abreu T A, *et al*. Alkaline and acid hydrolytic processes in aerobic and anaerobic sludges: effect on total EPS and fractions[J]. Water Science and Technology, 2006, **53**(8): 51-58.

[25] 李倩倩, 郭亮, 赵阳国, 等. 热处理温度对污泥水解效果的影响及其三维荧光光谱特征[J]. 中国海洋大学学报, 2016, **46**(9): 102-106.
Li Q Q, Guo L, Zhao Y G, *et al*. Effect of pretreatment temperature on excess sludge hydrolysis and its characteristics of fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy [J]. Periodical of Ocean University of China, 2016, **46**(9): 102-106.

[26] 苏高强, 王淑莹, 郑冰玉, 等. 温度和污泥浓度对碱性条件下剩余污泥水解酸化的影响[J]. 环境工程学报, 2013, **7**(4): 1231-1236.
Su G Q, Wang S Y, Zheng B Y, *et al*. Effect of temperature and sludge concentration on hydrolysis and acidification of waste activated sludge under alkaline condition[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, **7**(4): 1231-1236.

[27] Appels L, Baeyens J, Degrève J, *et al*. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2008, **34**(6): 755-781.

[28] 蔡英超, 张鹏, 苏宏, 等. pH 值对剩余污泥暗发酵产氢的影响[J]. 环境科学与技术, 2014, **37**(6): 144-147.
Cai Y C, Zhang P, Su H, *et al*. Effect of pH value on hydrogen production from dark fermentation of surplus sludge [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **37**(6): 144-147.

[29] Banister S S, Pitman A R, Pretorius W A. The solubilisation of N and P during primary sludge acid fermentation and precipitation of the resultant P[J]. Water SA, 1998, **24**(4): 337-342.

[30] 解竞, 段旭, 冯雷雨, 等. 温度对超声波与碱促进污泥厌氧产酸的影响[J]. 环境科学与技术, 2018, **41**(4): 139-145.
Xie J, Duan X, Feng L Y, *et al*. Effects of temperature on ultrasonic-alkaline augmentation of volatile fatty acids production in anaerobic fermentation of wastewater sludge [J]. Environmental Science & Technology, 2018, **41**(4): 139-145.

[31] Nelson N O, Mikkelsen R L, Hesterberg D L. Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg: P ratio and determination of rate constant[J]. Bioresource Technology, 2003, **89**(3): 229-236.

[32] Tong J, Chen Y G. Enhanced biological phosphorus removal driven by short-chain fatty acids produced from waste activated sludge alkaline fermentation [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(20): 7126-7130.

[33] Korchef A, Saidou H, Amor M B. Phosphate recovery through struvite precipitation by $CO_2$ removal: Effect of magnesium, phosphate and ammonium concentrations [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **186**(1): 602-613.

[34] Huang H M, Li B, Li J, *et al*. Influence of process parameters on the heavy metal ($Zn^{2+}$, $Cu^{2+}$ and $Cr^{3+}$) content of struvite obtained from synthetic swine wastewater [J]. Environmental Pollution, 2019, **245**: 658-665.

[35] Rouff A A. Sorption of chromium with struvite during phosphorus recovery[J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(22): 12493-12501.

[36] Zhou J Z, Wu S M, Pan Y, *et al*. Enrichment of heavy metals in fine particles of municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash and associated health risk[J]. Waste Management, 2015, **43**: 239-246.

**HUANJING KEXUE** Vol. 40 No. 9
Environmental Science (monthly) Sep. 15, 2019

# CONTENTS