

# 流化床结晶反应器回收化粪池污水中氮、磷的研究

邱琪<sup>1,2</sup>, 卢立泉<sup>2</sup>, 赵保卫<sup>1</sup>, 程仁振<sup>2</sup>, 刘贵彩<sup>2</sup>, 邱立平<sup>2</sup>

(1. 兰州交通大学 环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 济南大学 土木建筑学院, 山东 济南 250022)

**摘要:** 采用自制流化床结晶反应器处理模拟化粪池污水,探讨了升流速度、pH值和Mg/P值对反应器除磷效果的影响规律,考察了反应器在优化条件下对氮、磷的回收效果。当HRT从30 min延长到60 min时,升流速度减缓,从 $1.11 \times 10^{-4}$  m/s降至 $5.56 \times 10^{-5}$  m/s,对氮、磷的去除效果显著提高,60 min以后则基本没有变化;反应器进水pH值由8.5提高至10时,除磷率先升高后降低,当pH值=9.5时达到峰值;进水Mg/P值越大,氮、磷去除率越高,但Mg/P值超过1.2时,去除率增幅趋缓。在进水pH值为9.5、Mg/P值为1.2、HRT为60 min的最优运行工况下,流化床结晶反应器稳定运行时,对COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和磷的去除率分别为41.5%、41.3%、91.2%;SEM和EDS分析结果表明,流化床结晶反应器处理模拟化粪池污水生成的结晶产物主要成分为磷酸铵镁,具有很高的氮、磷回收价值。

**关键词:** 流化床结晶反应器; 磷酸铵镁; 模拟化粪池污水

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)13-0014-06

## Recovery of Nitrogen and Phosphorus from Septic Tank Wastewater by Fluidized Bed Crystallization Reactor

QIU Qi<sup>1,2</sup>, LU Li-quan<sup>2</sup>, ZHAO Bao-wei<sup>1</sup>, CHENG Ren-zhen<sup>2</sup>, LIU Gui-cai<sup>2</sup>,  
QIU Li-ping<sup>2</sup>

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. School of Civil Engineering and Architecture, University of Jinan, Jinan 250022, China)

**Abstract:** A self-made fluidized bed crystallization reactor was adopted to treat simulated septic tank wastewater, and the influence of up-flow velocity, pH value and Mg/P ratio on the nitrogen and phosphorus removal by magnesium ammonium phosphate (MAP) crystallization was investigated. The results showed that when the HRT increased from 30 min to 60 min, the up-flow velocity decreased from  $1.11 \times 10^{-4}$  m/s to  $5.56 \times 10^{-5}$  m/s, the nitrogen and phosphorus removal was significantly improved, but no longer increased with the HRT extension; the MAP reaction climbed up and then declined with pH value improvement from 8.5 to 10, it reached to the peak value when the pH was 9.5; the nitrogen and phosphorus removal was enhanced with the increase of Mg/P ratio, it reached a maximum value and followed by a decrease when the Mg/P ratio was 1.2. The optimized HRT, pH value and Mg/P ratio were

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51678276、51278225); 山东省重点研发计划项目(2016GSF117012、2016CYJS07A03-3)

通信作者: 赵保卫 E-mail: baoweizhao@mail.lzjtu.cn; 邱立平 E-mail: lipingqiu@163.com

60 min, 9.5 and 1.2, respectively. The removal of COD,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  and phosphorus were stably up to about 41.5%, 41.3% and 91.2% in 8 d continue operation, respectively. Furthermore, the results of SEM and EDS characterization showed that the main ingredient of the crystal product obtained from the fluidized bed crystallization reactor matched with MAP, indicating a great recovery of nitrogen and phosphorus.

**Key words:** fluidized bed crystallization reactor; magnesium ammonium phosphate; simulating septic tank wastewater

氮和磷是水体富营养化的主要诱因<sup>[1]</sup>,而磷是一种不可再生的有限资源<sup>[2]</sup>。将“脱氮除磷”与“资源回收”有机结合,不仅有望解决水体富营养化问题,还能够回收氮、磷资源,具有重要的研究价值。

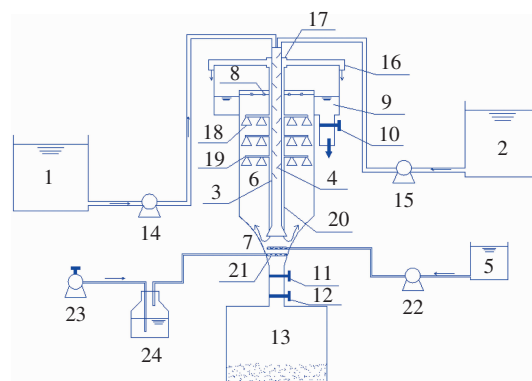
城市污水中约 51% 的 COD、91% 的氮和 78% 的磷都来自于人类的排泄物<sup>[3]</sup>。化粪池是人类排泄物首先经过的处理单元,可截留生活污水中的固体杂质,并通过厌氧分解,实现固体的液化<sup>[4]</sup>。城市污水在管道输送过程中,有机物浓度一般会降低,而氮、磷浓度则变化不大,导致污水厂进水 C/N 值和 C/P 值过低,出现碳源不足问题<sup>[5]</sup>,影响污水厂运行效果。磷酸铵镁(MAP)结晶法是一种从废水中去除并回收磷的技术,主要通过投加镁盐,与氨氮和磷酸盐发生结晶反应,生成 MAP 沉淀来实现对氮、磷的去除<sup>[6,7]</sup>。前期调研显示,化粪池出水中氮、磷含量较高,其水质条件满足 MAP 结晶反应要求。利用 MAP 结晶法从化粪池污水中回收氮、磷,可以部分解决污水厂进水碳氮比和碳磷比低的问题。

然而,由于化粪池污水水质、水量波动较大,氮、磷浓度受温度、季节和地域等因素影响,表现出很大的差异性。另外,MAP 结晶反应通常采用流化床反应器作为载体,并结合水质变化,对 MAP 反应的关键控制参数进行优化,以提高处理效果。因此,笔者拟在探讨升流速度、反应 pH 值和 Mg/P 值等参数对 MAP 结晶影响规律的基础上,系统考察优化运行条件下流化床反应器对氮、磷的去除效果,为研发新型氮、磷源污染控制与回收技术提供参考。

## 1 材料与方法

前期对华北地区某小区化粪池出水水质进行了调研,其 COD 为 129.5 ~ 578.5 mg/L,TP 为 7.9 ~ 30.6 mg/L, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  为 86.5 ~ 158.4 mg/L,与徐德星<sup>[8]</sup>、王红燕<sup>[9]</sup>等人的调研结果基本一致。据此配制模拟化粪池污水, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$  和 COD 浓度分别为 120、15 和 300 mg/L。镁源采用  $\text{MgCl}_2$ 。

流化床反应器(见图 1)由有机玻璃制成,基于磷酸铵镁结晶反应原理进行结晶功能分区,主要包括溢流出水区、圆柱反应区、圆锥体沉淀区及附属管路,有效容积为 5.0 L。



1.进水高位水箱 2.进药高位水箱 3.混合管 4.半圆形挡板  
5. pH 调节高位水箱 6.晶体生长区 7.晶体收集区  
8.潜孔出流堰 9.集水槽 10.出水阀 11.取样阀 1  
12.取样阀 2 13.可拆卸结晶釜 14.进水蠕动泵  
15.进药蠕动泵 16.固定管 17.固定块 18.锥形管  
19.气体收集支管 20.气体收集主管 21.环形穿孔管  
22. pH 调节泵 23.空压机 24.  $\text{CO}_2$  过滤瓶

图 1 流化床结晶反应器结构示意图

Fig. 1 Sketch of fluidized bed crystallization reactor

污水和镁源分别通过蠕动泵从反应器底部进入,自下而上升流进入主反应区,处理水通过溢流堰排出。随着 MAP 反应的进行,逐渐有悬浮态的晶体生成,初生晶体同时将作为晶种,为新生晶体沉积提供附着表面,诱导结晶反应进行。随着晶体的不断增长,颗粒较大的晶体逐渐下沉并堆积在反应器底部,当底部沉淀达到一定高度时停止进水,将生成的结晶产物由反应器底部取出。

## 2 结果与讨论

### 2.1 除磷效果影响因素分析

#### 2.1.1 升流速度

流化床结晶反应器中晶体的流化主要靠流体的升流来带动,故要求反应器保持合适流速以保证晶体的正常生长。如果流速过大,虽能使晶体充分流

化,但晶体本身难以稳定生长,且新生晶体还有随出水流失的风险;若流速过小,则可能达不到流化的要求,生成的晶体沉积在底部无法与水流充分混合,致使反应器处理效率过低。由于反应器的高度恒定,升流速度( $u$ )与 HRT 之间存在着确定的数量关系,在反应器实际运行过程中,上升流速不易精确控制和测量,且最佳流速应由连续流试验确定,为了更精准地控制试验变量,选取直接影响着工艺能耗和成本的 HRT 作为变量进行研究<sup>[10]</sup>。为此,考察了 HRT 分别为 30、60、90、120 min 时反应器的除磷效果,所对应的升流速度分别为  $1.11 \times 10^{-4}$ 、 $5.56 \times 10^{-5}$ 、 $3.70 \times 10^{-5}$ 、 $2.70 \times 10^{-5}$  m/s,期间进水 pH 值为 9, Mg/P 值为 2。每个 HRT 运行 2 d,每天取样 2 次,以确定最优的 HRT 和上升流速,结果见图 2。

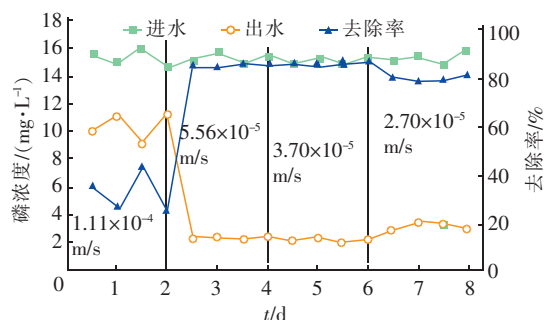


图2 上升流速对磷去除效果的影响

Fig. 2 Influence of up-flow velocity on phosphorus removal

图2表明,上升流速是影响流化床结晶反应器除磷效果的主要因素之一。当上升流速为  $1.11 \times 10^{-4}$  m/s 时,磷的去除率为 24.1% ~ 43.2%,此时污水上升流速较大,水力条件差,易将附着在晶核上的微晶冲散,甚至随出水流出;当 HRT 为 60 min 时,磷去除率明显提高,这是由于随着水力停留时间的延长,增加了反应离子的碰撞几率,使反应进行得更加彻底;然而,将 HRT 调节为 90 min 后,除磷效果却与 HRT 为 60 min 时相差不大;当 HRT 为 120 min 时,除磷率有所降低,原因是反应器中污水流速过慢,形成的结晶达不到流化的状态,晶体沉积在反应器底部,与水中的反应离子接触面积减小,影响处理效率。所以,在流化床结晶反应器应用过程中,应结合能耗和处理水量,选择合适的上升流速。

### 2.1.2 pH 值

pH 值影响反应离子在溶液达到平衡时的存在形态和活度,MAP 在酸性条件下易溶解,而 pH 值过高会导致氨氮解离为游离氨,易生成  $Mg(OH)_2$

或  $Mg_3(PO_4)_2$  沉淀,一般认为 MAP 结晶反应的最佳 pH 值在 8.5 ~ 10 之间<sup>[11,12]</sup>。因此,在 HRT 为 60 min、进水 Mg/P 值为 2 的条件下,考察了进水 pH 值分别为 8.5、9、9.5、10 时,反应器对化粪池污水的除磷效果,结果见图 3。

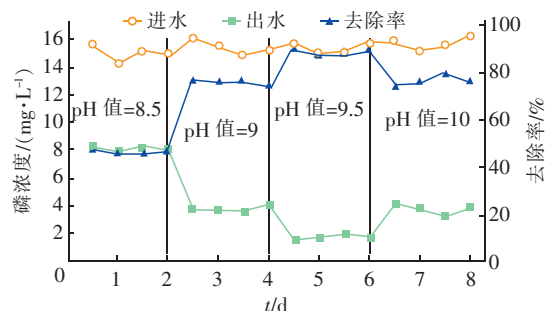


图3 pH 值对除磷效果的影响

Fig. 3 Influence of pH value on phosphorus removal

由图3可以看出,当 pH 值为 9.5 时,对磷的去除效果最好,平均去除率可达 88.7%。当 pH 值 = 8.5 时,反应器出水磷浓度在 8.5 mg/L 左右;pH 值升至 9,磷去除率提高了约 30%;调节 pH 值为 9.5 时,出水平均磷浓度降至 1.72 mg/L;调节 pH 值至 10 时除磷效果变差,配水过程中能明显闻到氨气的刺激气味,高 pH 值会促使水中氨氮迅速解离为游离氨,并以氨气形式逸出<sup>[13]</sup>,不利于 MAP 反应的进行。显然,利用流化床结晶反应器处理化粪池污水时,最优进水 pH 值为 9.5,虽然增加了投加碱液的费用,但可以保证较高的磷去除效果。

### 2.1.3 Mg/P 值

由于化粪池污水中的  $Mg^{2+}$  浓度远低于氨氮和磷,所以必须投加镁源促使结晶反应顺利进行。在前期水质调研的基础上,按 pH 值 = 9 和 HRT = 60 min 的运行条件,分别考察了 Mg/P 值为 1、1.2 和 1.4 时流化床结晶反应器的除磷效果。期间每个 Mg/P 值下运行 3 d,每隔 12 h 取样一次,以磷浓度的变化作为考察指标,结果见图 4。在进水磷浓度基本稳定的条件下, Mg/P 值越大,除磷效果越好,这是由于底物越充足,反应进行得越彻底<sup>[14]</sup>。虽然理论上形成 MAP 结晶需要 Mg 和 P 物质的量之比为 1 : 1,但是由图 4 可知,当 Mg/P 值为 1 时,磷去除率在 55% 左右;当 Mg/P 值升高至 1.2 后,除磷率明显上升,平均为 73.4%;继续升高至 1.4 后,除磷率依然有所提高,但增幅较小,剩余磷浓度平均为 3.24 mg/L。在保证结晶效率的基础上,在后期运行



反应器时,以  $Mg/P$  值为 1.2 进行试验研究。

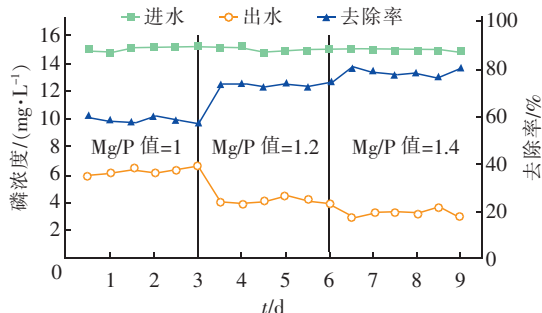


图 4  $Mg/P$  值对除磷效果的影响

Fig. 4 Influence of  $Mg/P$  ratio on phosphorus removal

## 2.2 最优运行条件下处理化粪池污水的效果

根据前期试验结果,按照 HRT 为 60 min,调整进水 pH 值至 9.5,  $Mg/P$  值为 1.2 的工艺条件,利用流化床反应器处理化粪池污水。反应器共运行 8 d,每天运行 12 h,每隔 2 h 取样一次,分别测定处理出水的  $COD$ 、 $NH_4^+ - N$  和  $PO_4^{3-} - P$  浓度,以考察对污染物的去除效能和结晶变化规律。

在运行过程中,出水氨氮浓度的变化见图 5,从第 1 天开始,氨氮去除率逐渐上升,从 17.7% 增长至 29.4%,在沉淀区形成了肉眼可见的颗粒沉淀。第 2~4 天,在进水氨氮浓度略有下降的情况下,仍能保持相对较高的去除率,出水氨氮在 85 mg/L 以下。从第 5 天开始,进水氨氮浓度增高,但出水浓度较之前变化不大,去除率有所提高,在第 8 天去除率达到峰值为 41.3%,此时出水氨氮为 73.68 mg/L。就总体而言,对氨氮的去除效果相对比较稳定。

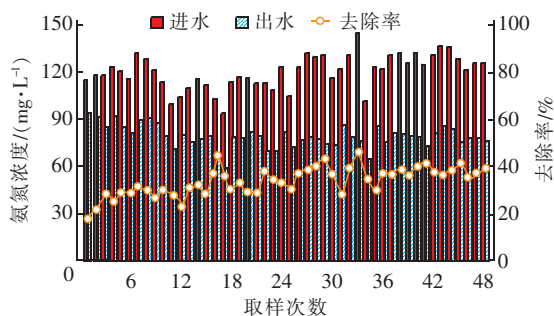


图 5 流化床结晶反应器处理化粪池污水过程中氨氮浓度的变化

Fig. 5 Removal of ammonia nitrogen in septic tank wastewater by fluidized bed crystallization reactor

流化床结晶反应器对化粪池污水中的磷有明显的去除作用(见图 6)。在第 1 天对磷的平均去除率仅为 39.88%,表明此时结晶反应处于晶核形成

的第一阶段,体系中的磷没有完全参加反应,在污水不断进入反应器的过程中,磷酸根离子与氨氮以及镁离子的接触不完全,或者没有依附的载体进行反应,致使出水磷浓度相对较高。前 3 d 反应器的除磷率逐渐提高,在进水磷浓度不稳定的情况下,出水磷浓度仍呈下降趋势。随着晶体的不断生长,沉淀区的颗粒物逐渐增多,磷去除率也逐渐提高,运行至第 5 天,去除率逐渐稳定,达到 90% 左右,说明促进晶体生长的晶核已经形成,化粪池污水进入体系后即发生结晶反应。反应器运行的后 4 d 相当于稳定运行阶段,处理出水磷浓度较低,基本稳定在 2 mg/L 以下。反应器运行至第 8 天时,磷的去除率有所降低,且沉淀也不再增多,说明反应器中的结晶产物已达到最大限度,需要对结晶产物进行回收。

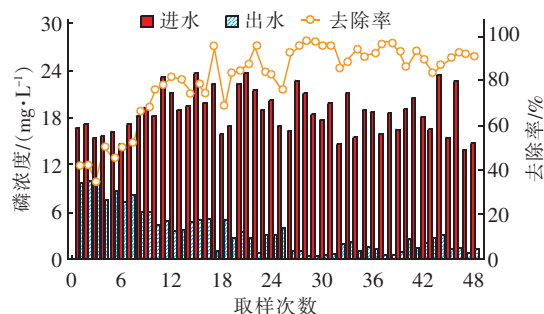


图 6 流化床结晶反应器处理模拟化粪池污水过程中磷浓度的变化

Fig. 6 Removal of phosphorus in septic tank wastewater by fluidized bed crystallization reactor

对  $COD$  浓度的测定结果显示,  $COD$  平均去除率随运行时间延长逐渐提高,从第 1 天的 17.65% 增加至第 8 天的 41.5% (见图 7),表明流化床结晶反应器对有机物也有一定程度的去除;结晶回收产物略显黄色,说明其中可能含有糖类晶体。

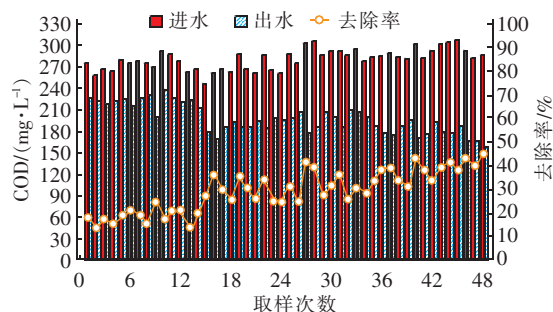


图 7 流化床结晶反应器处理模拟化粪池污水过程中  $COD$  浓度的变化

Fig. 7 Removal of  $COD$  in simulated septic tank wastewater by fluidized bed crystallization reactor

### 2.3 结晶产物的形貌演变和微观表征

在反应器运行过程中,沉淀区和反应区结晶产物的形貌演变过程见图8。

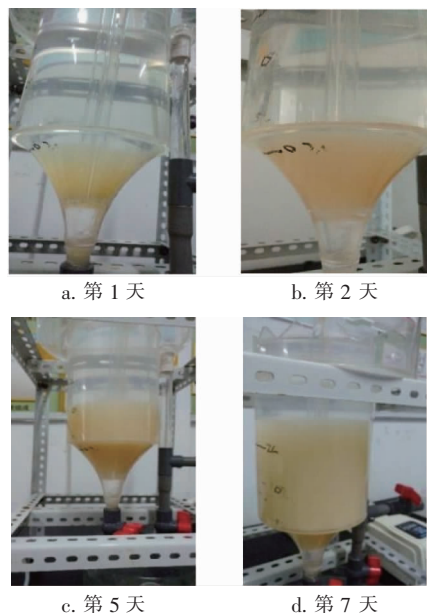


图8 结晶产物的形貌演变过程

Fig. 8 Evolution of sediment crystal

在运行初期,沉淀生成较慢,由图8(a)可知,第1天底部黄色较浅,上部较澄清,生成量较少,说明在结晶反应第一阶段即晶核形成过程需要的时间较长,反应过程也较为复杂。至第2天结晶增多,颜色加深,底部的晶体粒径开始增大,与后期形成的沉淀相比,颜色相差不大,说明在反应器运行的第2天,结晶反应就已经完全进入到晶体生长的阶段。至第5天和第7天,晶体产物量分别增长了220%和118%,说明第3~5天是结晶快速生长的阶段,反应器的运行已经基本稳定,对氮、磷的去除效果稳步提升。从第7天开始,结晶形成较多,达到反应器容积的一半,致使反应器进水条件不佳,水流速度变慢,处理能力减弱,使得第8天的沉淀量甚至出现了负增长,预示沉淀需要及时回收,以恢复反应器的结晶能力。需要指出的是,进行晶体回收时需保留一部分作为晶种,以缩短后续晶核形成的时间。

结晶产物的SEM照片见图9。可以看出产物表面较为粗糙,晶形不明显,但是EDS分析显示其磷和镁组成与MAP基本符合。MAP纯晶体一般呈短小棱块状,要获得理想的晶形,必须控制好反应条件,特别是COD浓度不宜过高。所以,为保证结晶基础上增加MAP晶体纯度,需要对化粪池污水进行

预处理,以降低COD浓度,为结晶反应提供有利的水质条件。

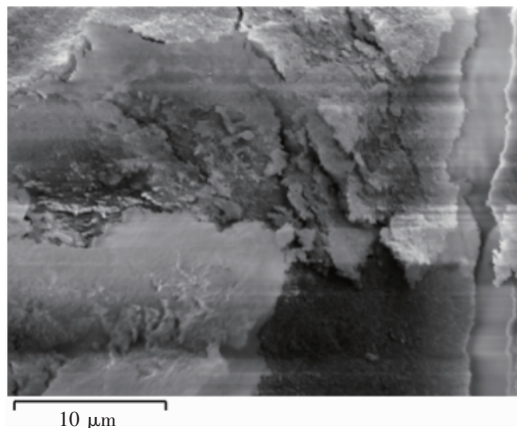


图9 结晶产物的SEM分析结果

Fig. 9 SEM characteristic of crystal products

### 3 结论

① 升流速度、反应pH值和镁磷比是影响流化床MAP结晶反应的关键因子。当HRT为60 min时,对应的升流速度既能保证晶体流化的升力作用,形成的晶体又不易流失;进水pH值为9.5时可取得较好的结晶效果;Mg/P值为1.2时,既能节约镁源,又能达到良好的处理效果。

② 在优化条件下流化床结晶反应器稳定运行8 d后,对COD、氨氮和磷的去除率分别达到了41.5%、41.3%、91.2%,出水磷浓度稳定在2 mg/L左右。

③ SEM和EDS分析结果表明,结晶产物主要成分为磷酸铵镁,但纯度不高,晶形不明显。从回收成本和回用的可行性考虑,流化床结晶反应器可用于回收化粪池污水中的氮、磷资源,但是如何提高磷酸铵镁结晶的纯度有待进一步探索与研究。

### 参考文献:

- [1] 冀宏杰,张怀志,张维理,等. 我国农田磷养分平衡研究进展[J]. 中国生态农业学报,2015,23(1):1-8.  
Ji Hongjie, Zhang Huaizhi, Zhang Weili, et al. Research progress on cropland phosphorus balance in China[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2015, 23(1): 1-8 (in Chinese).
- [2] 郝晓地,衣兰凯,王崇臣,等. 磷回收技术的研发现状及发展趋势[J]. 环境科学学报,2010,30(5):897-907.

- Hao Xiaodi, Yi Lankai, Wang Chongchen, *et al.* Situation and prospects of phosphorus recovery techniques [J]. *Acta Scientiae Circumstaniae*, 2010, 30 (5): 897 – 907 (in Chinese).
- [ 3 ] Terpstra P J M. Sustainable water usage systems; models for the sustainable utilization of domestic water in urban areas [J]. *Water Sci Technol*, 1999, 39 (5): 65 – 72.
- [ 4 ] 袁悦, 彭永臻, 金宝丹, 等. 氢氧化镁对剩余污泥碱性发酵及脱水性能的影响 [J]. *中国环境科学*, 2014, 34 (7): 1790 – 1796.
- Yuan Yue, Peng Yongzhen, Jin Baodan, *et al.* Fermentation and dewaterability of waste activated sludge under alkaline conditions; Effect of  $Mg(OH)_2$  [J]. *China Environmental Science*, 2014, 34 (7): 1790 – 1796 (in Chinese).
- [ 5 ] 范彬, 王洪良, 张玉, 等. 化粪池技术在分散污水治理中的应用与发展 [J]. *环境工程学报*, 2017, 11 (3): 1314 – 1321.
- Fan Bin, Wang Hongliang, Zhang Yu, *et al.* Application and development of septic tank technology in decentralized wastewater treatment [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11 (3): 1314 – 1321 (in Chinese).
- [ 6 ] Huang H, Jiang Y, Ding L. Recovery and removal of ammonia nitrogen and phosphate from swine wastewater by internal recycling of struvite chlorination product [J]. *Bioresour Technol*, 2014, 172: 253 – 259.
- [ 7 ] 杨露, 平倩, 李咏梅. 低磷浓度下鸟粪石结晶成粒及反应器流态模拟 [J]. *中国环境科学*, 2016, 36 (4): 1017 – 1026.
- Yang Lu, Ping Qian, Li Yongmei. Struvite pellet crystallization at low phosphorus concentration and fluidization simulation of the reactor [J]. *China Environmental Science*, 2016, 36 (4): 1017 – 1026 (in Chinese).
- [ 8 ] 徐德星, 海热提, 丁文明, 等. 人工湿地对化粪池出水净化效果的对比研究 [J]. *环境科学与技术*, 2009, 32 (8): 164 – 168.
- Xu Dexing, Hai Reti, Ding Wenming, *et al.* Comparison of purification efficiency of septic tank effluent by artificial wetland [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 32 (8): 164 – 168 (in Chinese).
- [ 9 ] 王红燕, 李杰, 王亚娥, 等. 化粪池污水处理能力研究及其评价 [J]. *兰州交通大学学报*, 2009, 28 (1): 118 – 124.
- Wang Hongyan, Li Jie, Wang Ya'e, *et al.* Research and evaluation on wastewater treatment capacity of septic tank [J]. *Journal of Lanzhou Jiaotong University*, 2009, 28 (1): 118 – 124 (in Chinese).
- [ 10 ] 贺君, 赵菲菲, 刘朋静, 等. 海水 MAP 法去除 N、P 废水实验研究 [J]. *环境科学与管理*, 2011, 36 (7): 73 – 75.
- He Jun, Zhao Feifei, Liu Pengjing, *et al.* Removal of nitrogen and phosphorus in wastewater by magnesium ammonium phosphate process with seawater [J]. *Environmental Science and Management*, 2011, 36 (7): 73 – 75 (in Chinese).
- [ 11 ] Wilsenach J A, Schuurbijs C A H, Van Loosdrecht M C M. Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation [J]. *Water Res*, 2007, 41 (2): 458 – 466.
- [ 12 ] Zhang T, Ding L, Ren H, *et al.* Ammonium nitrogen removal from coking wastewater by chemical precipitation recycle technology [J]. *Water Res*, 2009, 43 (20): 5209 – 5215.
- [ 13 ] Ye Z L, Chen S H, Wang S M, *et al.* Phosphorus recovery from synthetic swine wastewater by chemical precipitation using response surface methodology [J]. *J Hazard Mater*, 2010, 176 (1): 1083 – 1088.
- [ 14 ] 林亲铁, 刘国光, 尹光彩, 等. 磷酸铵镁法回收污泥浓缩液中氮磷的影响因素研究 [J]. *环境工程学报*, 2010, 4 (9): 2029 – 2032.
- Lin Qintie, Liu Guoguang, Yin Guangcai, *et al.* Nitrogen and phosphorus recovery via magnesium ammonium phosphate sedimentation from sludge concentrated liquor [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4 (9): 2029 – 2032 (in Chinese).



作者简介:邱琪(1994 – ), 女, 辽宁本溪人, 硕士研究生, 从事废水处理理论与工艺研究。  
E – mail: qiuqi\_1994@163. com  
收稿日期: 2018 – 03 – 25