

钢渣基晶种滤池处理模拟化粪池废水研究

卢立泉^{1,2}, 邱立平¹, 邱琪³, 程仁振^{1,2}, 陶泽豫⁴, 樊明哲⁵

(1. 济南大学 土木建筑学院, 山东 济南 250022; 2. 济南市市政工程设计研究院<集团>有限责任公司, 山东 济南 250101; 3. 济南大学 水利与环境学院, 山东 济南 250022; 4. 山东建筑大学 市政与环境工程学院, 山东 济南 250101; 5. 包头市市政工程管理局, 内蒙古 包头 014030)

摘要: 结合化粪池废水水质特点,利用响应面法分析了磷酸铵镁(MAP)结晶法处理模拟化粪池废水结晶除磷的主要影响因子及最优反应条件,并在此基础上,考察了钢渣基晶种滤池(SCMF)对模拟化粪池废水的过滤结晶除磷效果。结果表明,pH值、氨氮浓度和Mg/P值是影响模拟化粪池废水MAP结晶的主要影响因素,模拟得到最优条件如下:pH值为9.63、Mg/P值为1.37、氨氮浓度为115.3 mg/L;优化条件下,模拟化粪池废水MAP结晶反应30 min,除磷率可以稳定在99%以上。按照最优工况条件连续运行钢渣基晶种滤池30 d,系统除磷率一直稳定在95%左右。由XRD图谱可知,钢渣基晶种滤池得到的除磷产物主要为MAP,且晶化程度好,有很高的回收价值。

关键词: 模拟化粪池废水; 钢渣基晶种滤池; 磷酸铵镁结晶; BBD响应面分析

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)21-0103-06

Performance of Simulated Septic Tank Wastewater Treatment by Steel Slag Seed Crystal Media Filter

LU Li-quan^{1,2}, QIU Li-ping¹, QIU Qi³, CHENG Ren-zhen^{1,2}, TAO Ze-yu⁴, FAN Ming-zhe⁵

(1. School of Civil Engineering and Architecture, University of Jinan, Jinan 250022, China; 2. Jinan Municipal Engineering Design & Research Institute <Group> Co. Ltd., Jinan 250101, China; 3. School of Water Conservancy and Environment, University of Jinan, Jinan 250022, China; 4. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China; 5. Baotou Municipal Engineering Administration Bureau, Baotou 014030, China)

Abstract: Based on the septic tank wastewater quality analysis, the major impact factors in the treatment of simulated septic tank wastewater using magnesium ammonium phosphate (MAP) crystallization were analyzed. In addition, the optimal reaction conditions was predicted using Box-Behnken Design (BBD) response surface method. A steel slag seed crystal media filter (SCMF) was operated under the optimal condition, to investigate the removal and recovery of phosphorus from simulated septic tank wastewater. It was found that the MAP crystallization was mainly affected by initial pH value, ratio of Mg/P, and ammonia concentration. The optimal operation condition included initial pH value of 9.63, Mg/P ratio of 1.37, and ammonia concentration of 115.3 mg/L. Under the optimal condition, more than 99% of phosphorus was removed from the septic tank wastewater within reaction

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51678276、51808257); 济南市“高校20条”科研带头人工作室资助项目(2018GXRC020)

通信作者: 邱立平 E-mail: lipingqiu@163.com

time of 30 min. Phosphorus removal rate was maintained 95% in a 30-day continuous operation under the optimal condition. XRD characterization showed that the major ingredient of crystal product was MAP with good crystallization degree, which had a great convenience for the phosphorus recovery.

Key words: simulated septic tank wastewater; slag seed crystal media filter; MAP crystallization; BBD response surface analysis

磷是一种不可回收资源,也是引起水体富营养化的主要元素之一^[1]。因此,从污(废)水中去除并回收磷资源具有重要的研究价值^[2]。在污(废)水的收集和输送过程中,有机物浓度会有所降低,但是氮、磷浓度一般变化不大,导致污(废)水进入污水处理厂时,出现 C/N 值、C/P 值过低以及可生化性不好等问题^[3-4]。因此,如果针对化粪池废水,从源头上对氮、磷等进行回收控制^[5],不仅可以回收氮、磷资源,还有望改善污水处理厂的进水水质。

磷酸铵镁(MAP)结晶法是一种可以从污(废)水中去除并回收磷的技术,主要通过向水中投加镁盐,与氨氮和磷酸盐发生结晶反应,生成磷酸铵镁结晶沉淀而去除磷^[6]。钢渣是一种工业固体废物,主要由钙、铁、硅、镁和少量铝、锰、磷等的氧化物组成^[7]。王广伟^[8]、李延波^[9]等以钢渣为原料,制备得到了具有一定水化活性,同时还能缓慢释放碱度和钙、镁离子的多孔滤料,对污水中的磷具有很好的吸附效能,并具有良好的晶种性能。

由于我国污水管网配套设施尚不够完善,因此在相当长的一段时期内,化粪池仍然会被广泛使用^[10]。化粪池出水中含有大量氨氮和磷等物质,水质条件满足 MAP 结晶反应要求,可利用 MAP 结晶法对氮、磷进行回收。然而,由于化粪池废水水质、水量波动较大,特别是氨氮和磷的浓度随温度、季节和地域等变化表现出很大的差异性。如果不能根据化粪池废水水质变化对 MAP 反应的关键参数进行有效优化调整,势必影响其氮、磷结晶回收效果。

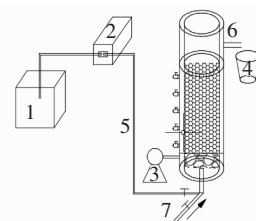
为此,笔者拟在探讨反应 pH 值、Mg/P 值和氨氮浓度等关键因子对模拟化粪池废水 MAP 结晶除

磷效能影响规律的基础上,考察钢渣基晶种滤池(SCMF)对模拟化粪池废水的除磷效果,旨在为研究开发新型氮、磷源控制与回收利用技术提供参考。

1 试验装置与方法

试验所用钢渣基晶种滤料根据课题组发明专利——一种用于污水处理的除磷晶种及其制备方法(专利号:ZL201010176250.2)制备。前期对某大学办公楼和住宅区化粪池废水水质进行了调研,在冬季室外温度为 $-3\sim 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的情况下,化粪池废水温度为 $15\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、COD 为 $129.5\sim 578.5\text{ mg/L}$ 、TP 为 $7.9\sim 30.6\text{ mg/L}$ 、 NH_3-N 为 $86.5\sim 158.4\text{ mg/L}$,与陈俊敏^[11]、王红燕^[12]等人的调研结果基本一致。据此用淀粉、 KH_2PO_4 、 NH_4Cl 和 MgCl_2 等配制磷初始浓度为 30 mg/L 的模拟化粪池废水。

晶种滤池装置(见图1)采用升流式运行,由有机玻璃制作,柱高为 $1\,200\text{ mm}$,内径为 70 mm ,内部装填 700 mm 的钢渣基晶种滤料,底部装填 100 mm 的鹅卵石承托层,承托层上部每隔 200 mm 设1个取样口,出水管距滤柱顶端 50 mm 。钢渣基晶种滤料和陶粒滤料的化学成分及性能参数见表1。



1.进水箱 2.蠕动泵 3.空气压缩机 4.排水桶 5.进水管
6.排水管 7.反冲洗水管

图1 晶种滤池装置示意

Fig.1 Schematic diagram of seed crystal media filter

表1 钢渣和陶粒的性能参数和化学成分

Tab.1 Comparison of performance parameters and chemical composition of steel slag and ceramsite

项目	化学成分/%						性能参数				
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	其他	粒径/mm	堆积密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	非孔隙 体积/ cm^3	孔隙率
钢渣	14.9	3.9	10.4	44.2	11.1	15.5	4.2	1.06	27.45	26	0.33
陶粒	65.04	14.88	6.39	3.05	2.01	8.63	4.0	0.99	25.65	25	0.25

2 结果与讨论

2.1 响应面试验设计及结果分析

2.1.1 响应面试验设计

在前期单因素试验的基础上,根据 Box - Behnken 原理设计了 3 因素 3 水平共 17 个试验方案(见表 2),考虑的变量有 pH 值(A)、Mg/P 值(B)和氨氮浓度(C),初始磷浓度为 30 mg/L,响应值为溶液反应后的除磷率(Y)。响应面试验结果如表 3 所示。

表 2 响应面设计因素与水平

Tab. 2 Factors and levels of response surface

因 素	水平		
	- 1	0	1
pH 值	9	9.5	10
Mg/P 值	1.0	1.2	1.4
氨氮浓度/(mg · L ⁻¹)	80	100	120

表 3 响应面试验设计及结果

Tab. 3 Response surface test design and results

试验号	pH 值	Mg/P 值	氨氮浓度/ (mg · L ⁻¹)	除磷率/ %
1	10	1.0	100	88.9
2	10	1.4	100	96.1
3	9.5	1.2	100	95.1
4	10	1.2	120	93.3
5	9	1.0	100	80.1
6	9.5	1.4	80	94.1
7	9.5	1.2	100	95.1
8	9	1.2	120	85.1
9	9.5	1.4	120	99.2
10	10	1.2	80	85.5
11	9.5	1.2	100	95.1
12	9	1.4	100	87.8
13	9.5	1.0	80	86.3
14	9.5	1.2	100	95.1
15	9.5	1.0	120	94.6
16	9.5	1.2	100	95.1
17	9	1.2	80	76.9

试验数据利用 Design - Expert 软件分析,经多元回归拟合及方差分析后,可得到各个单因素、因素交互项及平方项对磷去除率的影响情况,并得到相应的回归方程:

$$Y = - 92.45 + 18.31A + 27.66B + 0.27C + 2.42AB + 0.024AC - 0.060BC - 0.94A^2 + 5.89B^2 + 5.893E - 004C^2$$
 (1)

对回归方程系数进行显著性检验与方差分析,

具体结果见表 4。

表 4 回归方程系数显著性检验及方差分析

Tab. 4 Significance test and variance analysis of regression equation

方差来源	平方和	自由度	均方值	F 值	P 值
A	242.48	1	242.48	1 036.54	<0.000 1
B	6.718 × 10 ⁻³	1	6.718 × 10 ⁻³	0.029	0.870 2
C	8.98	1	8.98	38.38	0.000 4
AB	0.063	1	0.063	0.27	0.621 2
AC	0.040	1	0.040	0.17	0.691 6
BC	2.56	1	2.56	10.94	0.013 0
A ²	244.00	1	244.00	1 043.06	<0.000 1
B ²	2.29	1	2.29	9.79	0.016 6
C ²	22.03	1	22.03	94.18	<0.000 1
模型	622.18	9	69.13	295.52	<0.000 1
失拟项	1.64	3	0.55		
纯误差	0.000	4	0.000		

注: P 值 ≤ 0.01 为高度显著,0.01 < P 值 ≤ 0.05 为显著,P 值 > 0.05 为不显著;R² = 0.997 4, R²_{Adj} = 0.994 0,精密度 = 61.059。

由表 4 可知,模型的 P 值 < 0.000 1,表明该模型高度显著,在统计学上是有意义的。校正决定系数 R²_{Adj} = 0.994 0,表明模型可以解释 99.4% 的响应变化,模型拟合度高,试验误差小;精密度 = 61.059,说明该模型可以得到足够强的响应信号。因此,该模型可以用于分析和预测 pH 值、Mg/P 值和氨氮浓度对模拟化粪池废水 MAP 结晶反应过程中除磷率的影响。

因素 A(pH)的 P 值 < 0.000 1,说明因素 A 对除磷率的影响是高度显著的,而因素 B 的 P 值为 0.870 2,大于 0.05,说明 Mg/P 值对除磷率没有显著影响;比较各因素的均方值(均方值越大表明对响应值的影响越大),可知在考察范围内,Mg/P 值对除磷率的影响最小;A²、B² 和 C² 的 P 值均小于 0.05,说明 A²、B² 和 C² 对除磷率具有显著影响;交互项 BC 的 P 值小于 0.05,说明 Mg/P 值和氨氮浓度的交互作用对除磷率有显著影响。

2.1.2 响应面结果分析

借助模型绘制的三维响应面如图 2 所示(颜色越深表明除磷率越高,即效果越显著^[13])。利用图 2 可以观察在其他影响因素不变的情况下,某两个因素的交互效应对磷去除率的影响情况,并确定最佳因素水平。

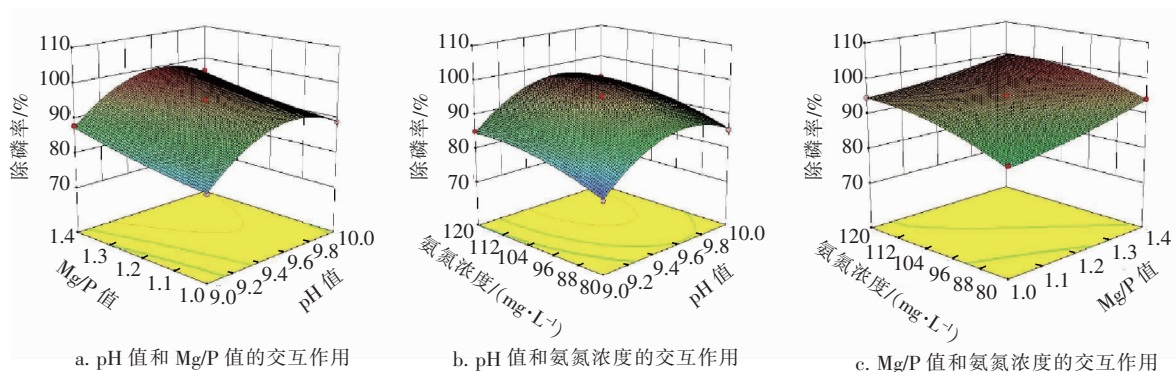


图2 不同因素交互作用对除磷率影响的响应面

Fig. 2 Response surface of different factors interaction on phosphorus removal rate

从图2(a)可以看出,在氨氮浓度为100 mg/L的条件下,随着pH值的增大,除磷率出现了先上升后下降的变化趋势,这主要是因为pH值的不同造成了反应产物的差异。 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 的 pK_a 值为9.26, pH值为9~9.5时,水中 NH_4^+ 较为稳定,反应产物以生成的MAP结晶为主;当pH值上升至10时, $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 的电离平衡发生变化,部分 NH_4^+ 转化为 NH_3 并挥发^[14],使结晶反应的底物减少,且碱性增强容易生成 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 副产物,所以氨氮的损失及沉淀的生成使得除磷率明显下降。此外,增大Mg/P值有助于提高磷的去除率,但在本试验的考察范围内,除磷率变化不大。

从图2(b)可以看出,在Mg/P值为1.2的情况下,pH值对除磷率的影响与图2(a)大致相同,在9.5左右时除磷率最高。由于pH值的变化,化粪池废水的氨氮浓度也是一个因变量,但是初始浓度的设定对该结晶反应起到了至关重要的作用。

从图2(c)可以看出,当pH值为9.5时,随着氨氮浓度和Mg/P值的不断增大,除磷率也逐渐提高,但是影响相对较小,这主要是因为反应底物充足的条件下,只要控制好反应条件,结晶反应就能顺利进行。

综合响应面分析和模型回归方程,得出化粪池废水在磷初始浓度为30 mg/L时,MAP结晶反应最优条件如下:pH值为9.63、Mg/P值为1.37、初始氨氮浓度为115.3 mg/L,理论除磷率可达到99.9%。

2.2 晶种滤池处理模拟化粪池废水的效果

试验用水采用模拟化粪池废水,根据单因素试验和响应面法对最佳反应条件的分析,配制模拟废水水质如下:COD为300 mg/L、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 为30 mg/L、Mg/P值为1.37(即镁离子浓度为41.1 mg/L)、 NH_4^+-N 为115.3 mg/L、pH值为9.63,同时确定滤池的HRT为30 min。滤池连续运行30 d的处理效果见图3。

从图3可以看出,在进水磷浓度波动不大的情况下,SCMF对化粪池废水表现出良好的除磷效果。在滤池启动阶段,SCMF就表现出良好的除磷效果,这是因为反应初期钢渣基晶种滤料的离子缓释能力较强,缩短了结晶诱导期^[15],促进了MAP结晶反应的进行。另外,具有与磷酸铵镁结构相似成分的滤料,能使溶液中的镁离子、铵根离子、磷酸根离子在填料表面富集,提高局部离子浓度,使其离子溶度积大于磷酸铵镁的离子溶度积,促进结晶反应发生^[16],表现为MAP晶体的生长,磷浓度随反应时间稳定下降。在运行过程中,SCMF对磷的去除效果较为稳定,除磷率达到95%以上。

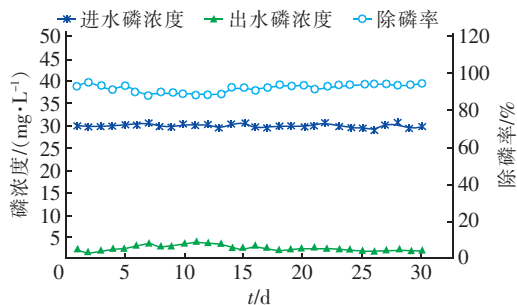


图3 SCMF滤池处理化粪池废水的效果

Fig. 3 Treatment effect of septic tank wastewater by SCMF

从图3可以看出,在进水磷浓度波动不大的情况下,SCMF对化粪池废水表现出良好的除磷效果。在滤池启动阶段,SCMF就表现出良好的除磷效果,这是因为反应初期钢渣基晶种滤料的离子缓释能力较强,缩短了结晶诱导期^[15],促进了MAP结晶反应的进行。另外,具有与磷酸铵镁结构相似成分的滤料,能使溶液中的镁离子、铵根离子、磷酸根离子在填料表面富集,提高局部离子浓度,使其离子溶度积大于磷酸铵镁的离子溶度积,促进结晶反应发生^[16],表现为MAP晶体的生长,磷浓度随反应时间稳定下降。在运行过程中,SCMF对磷的去除效果较为稳定,除磷率达到95%以上。

2.3 结晶产物的表征

经过30 d稳定运行后,对SCMF滤池进行气水反冲洗,反冲出水经0.45 μm滤膜过滤后获得结晶产物,自然风干后进行XRD表征,见图4。可知,所

得峰型为晶体特征峰,说明所得物质为晶体。当 2θ 为 15.8° 、 20.8° 和 33.3° 时,结晶产物有特征峰,这与纯磷酸铵镁的标准峰基本一致^[17],说明晶种滤池处理化粪池废水具有较好的除磷效果,其除磷产物主要为磷酸铵镁晶体,且晶化程度好,有很高的回收价值。

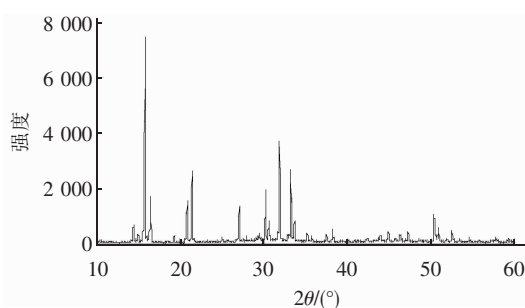


图4 钢渣基晶种滤池处理化粪池废水结晶产物的XRD表征

Fig.4 XRD characterization of crystallization product of septic tank wastewater treated by SCMF

3 结论

① 响应面分析结果表明,pH值、氨氮浓度和Mg/P值是影响模拟化粪池废水MAP结晶除磷的主要因素,模拟所得最优条件如下:pH值为9.63、Mg/P值为1.37、氨氮浓度为115.3 mg/L。优化条件下,模拟化粪池废水MAP结晶反应30 min,除磷率可以稳定在99%以上。

② 按照最优工况条件连续运行钢渣基晶种滤池30 d,系统除磷率一直稳定在95%左右。

③ 由XRD图谱可知,钢渣基晶种滤池得到的除磷产物主要为MAP,且晶化程度好,有很高的回收价值。

参考文献:

- [1] Lewis W M, Wurtsbaugh W A, Paerl H W. Rationale for control of anthropogenic nitrogen and phosphorus to reduce eutrophication of inland waters[J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(24): 10300 – 10305.
- [2] Shih Y J, Ralf R M A, Mark D G, et al. Recovery of phosphorus from synthetic wastewaters by struvite crystallization in a fluidized-bed reactor: Effects of pH, phosphate concentration and coexisting ions [J]. Chemosphere, 2017, 173: 466 – 473.
- [3] 袁悦, 彭永臻, 金丹, 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.
- [4] 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] Fan J L, Wang W G, Zhang B, et al. Nitrogen removal in intermittently aerated vertical flow constructed wetlands: Impact of influent COD/N ratios [J]. Bioresour Technol, 2013, 143: 461 – 466.
- [6] Richards S, Paterson E, Withers P J A, et al. Septic tank discharges as multi-pollutant hotspots in catchments[J]. Sci Total Environ, 2016, 542(Pt A): 854 – 863.
- [7] Huang H M, 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.
- [8] Barca C, Gérente C, Meyer D, et al. Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe[J]. Water Res, 2012, 46(7): 2376 – 2384.
- [9] 王广伟. 基于水热改性的除磷晶种制备及其除磷特性研究[D]. 济南: 济南大学, 2011.
- [10] Wang Guangwei. Preparation and Performance of the Crystal Seed for Phosphate Removal by Crystallization Based on Hydrothermal Modification [D]. Jinan: University of Jinan, 2011 (in Chinese).
- [11] 李延波, 邱立平, 王广伟, 等. 水热改性颗粒钢渣的除磷效能[J]. 中国给水排水, 2011, 27(9): 74 – 77.
- [12] Li Yanbo, Qiu Liping, Wang Guangwei, et al. Phosphorus removal efficiency of hydrothermally modified granular steel slag [J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(9): 74 – 77 (in Chinese).
- [13] 范彬, 王洪良, 张玉, 等. 化粪池技术在分散污水处理中的应用与发展[J]. 环境工程学报, 2017, 11(3): 1314 – 1321.
- [14] 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).
- [15] 陈俊敏, 贾滨洋, 付永胜. 生物化粪池/表面流人工湿地处理“农家乐”污水[J]. 中国给水排水, 2006, 22(12): 71 – 73.
- [16] Chen Junmin, Jia Binyang, Fu Yongsheng. Integrated biological septic tank and surface flow constructed

- wetland for farmer household tourism wastewater treatment [J]. *China Water & Wastewater*, 2006, 22 (12): 71 - 73 (in Chinese).
- [12] 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 - 120, 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 - 120, 124 (in Chinese).
- [13] 何洋洋, 唐素琴, 康婷婷, 等. 响应面法优化硫酸根自由基高级氧化深度处理渗滤液生化尾水[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(6): 1749 - 1755.
- He Yangyang, Tang Suqin, Kang Tingting, *et al.* Optimization of sulfate radical-based advanced oxidation process using response surface methodology for treating effluent from biological treatment of landfill leachate [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(6): 1749 - 1755 (in Chinese).
- [14] 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(1/3): 1083 - 1088.
- [15] 于海斌, 宋存义, 程玉洁. 诱导结晶反应中介稳区的研究[J]. *环境科学研究*, 2011, 24(7): 769 - 774.
- Yu Haibin, Song Cunyi, Cheng Yujie. Metastable region in reaction of induced crystallization [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24(7): 769 - 774 (in Chinese).
- [16] 董良飞, 余海静, 魏永, 等. 磷酸铵镁沉淀法回收尿液中 N 和 P 的实验研究[J]. *环境工程学报*, 2010, 4 (8): 1795 - 1798.
- Dong Liangfei, Yu Haijing, Wei Yong, *et al.* Study on nitrogen and phosphorous recovery from human urine by magnesium ammonium phosphate precipitation [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4 (8): 1795 - 1798 (in Chinese).
- [17] Liu Z G, Zhao Q L, Lee D J, *et al.* Enhancing phosphorus recovery by a new internal recycle seeding MAP reactor [J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99(14): 6488 - 6493.



作者简介: 卢立泉(1992 -), 男, 山东滨州人, 硕士研究生, 研究方向为废水处理理论与技术。

E-mail: 24lu.liquan@163.com

收稿日期: 2019-02-21

贯彻《中华人民共和国防洪法》,

依法防御水旱灾害