



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202109133

中图分类号 X703

文献标识码 A

孙涛, 李发永, 刘晓, 等. 以农田高盐排水为替代镁源回收养殖废水中的磷素[J]. 环境工程学报, 2021, 15(12): 3883-3894.

SUN Tao, LI Fayong, LIU Xiao, et al. Recovery of phosphorus from livestock wastewater using high salt drainage of farmland as an alternative magnesium source[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(12): 3883-3894.

以农田高盐排水为替代镁源回收养殖废水中的磷素

孙涛, 李发永[✉], 刘晓, 胡雪菲, 尤永军, 钟鸣扬, 杨友明

塔里木大学水利与建筑工程学院, 阿拉尔 843300

第一作者: 孙涛(1996—), 男, 硕士研究生。研究方向: 干旱区水土环境保护与修复技术。E-mail: 1617829372@qq.com

✉通信作者: 李发永(1982—), 男, 博士, 教授。研究方向: 水土污染控制与评价。E-mail: lisen8279@163.com

摘 要 为解决新疆南疆地区养殖废水高浓度氮磷和农田排水中的高浓度盐分的协同污染问题, 以农田高盐排水为镁源对模拟养殖废水中的磷进行了回收实验, 对比了高盐排水和常规镁源的磷回收效率, 探讨了影响其回收的主要因素, 并通过正交试验获得了高盐排水回收磷的最优反应条件。与常规 MgCl_2 镁源的磷回收对比分析结果表明, $\text{pH}=10$ 时高盐排水回收磷的效率最高, 比 MgCl_2 镁源达最大回收率所需的反应 pH 略高; 利用 L_3^4 正交试验探究了 $\text{pH}(8、9、10、11)$ 、 Mg:P 摩尔比 $(1.0、1.5、2.0、2.5)$ 、 N:P 摩尔比 $(1.0、1.5、2.0、4.0)$ 对高盐排水镁源回收磷的影响, 并结合 SPSS 统计分析得到高盐排水回收磷的最优反应条件为 $\text{pH}=10$ 、 $n(\text{Mg}):n(\text{P})=2.5$ 、 $n(\text{N}):n(\text{P})=4$; 高盐排水中的 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子对磷回收有抑制作用, 而 Ca^{2+} 离子对磷回收有促进作用; XRD 和 SEM-EDS 分析表明, 高盐排水回收磷的产物以鸟粪石为主, 并夹杂着磷灰石和粘土矿物等杂质。整体上, 以高盐排水作为替代镁源回收磷的效果较好, 本研究为解决鸟粪石沉淀法的镁源问题提供了一种新思路。

关键词 高盐排水; 鸟粪石; 镁源; 磷回收; 盐分离子

新疆维吾尔自治区南疆地区地处西北极端干旱沙漠区, 近年来, 随着该区农业生产水平不断提高, 生产规模随之扩大, 对水资源和氮磷资源的需求量呈逐年上升趋势。氮磷资源的大量使用, 一方面致使氮磷资源短缺的问题不断加剧, 另一方面诱发了各种各样的环境问题^[1]。在农业生产过程中, 畜牧业作为新疆南疆最具特色的传统基础产业之一, 在蓬勃发展的同时, 各种各样的问题也接踵而至。其中, 养殖废水中污染物的不合理排放导致了该区资源的严重浪费和塔里木河流域的局部地区污染。养殖废水中含有大量氮、磷, 若处置不恰当, 将导致氮、磷资源的流失, 加剧水体富营养化^[2]。此外, 土壤盐渍化也是南疆地区典型的环境问题之一, 盐渍化土壤水相中富集大量盐分离子, 主要包括 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 8 种离子^[3], 离子含量随地区变化呈现不同的分布特征, 其中主要以氯化物或硫酸盐-氯化物为主^[4]。由于南疆农田土壤盐分含量较高, 需定期进行灌溉排盐才能满足植物的生长需要, 这进一步导致了塔里木河中盐分离子的持续升高。因此, 养殖废水的氮磷污染问题和高浓度的农田盐碱排水问题的双重叠加效应

收稿日期: 2021-09-23; 录用日期: 2021-11-09

基金项目: 兵团财政科技计划资助 (2021DB019)

对南疆生态环境造成了极大的压力,亟需寻找一种既能够减少水体污染又能回收氮磷资源的有效方法。

国内外对磷回收方式包括化学沉淀法和结晶法等传统方法,还有源分离技术^[5]、吸附/解吸法^[6]和滤池过滤回收法^[7]等物化回收技术及生物质磷回收技术、膜生物反应器(membrane bio-reactor, MBR)工艺和强化生物除磷(enhanced biological phosphorus removal, EBPR)工艺等生物回收技术^[8]以及最近研究聚焦的污泥回收磷技术^[9-10]和纳米技术^[11]等。每种方法均有各自的优缺点。吸附/解吸法中常用的吸附剂有水化硅酸钙、明矾污泥等,但由于吸附剂吸附容量较小,存在毒性危害,限制了吸附/解吸法在回收磷方面的应用。另外,目前一些新兴吸附剂如改性生物炭等也逐渐引起了研究者的注意^[12]。上述这些新兴技术大多处在研究阶段,回收成本较高,还未大规模使用^[14]。相比之下,化学沉淀法具备迅速将高浓度磷酸盐去除回收的特点,当与其他工艺结合起来时,不仅有化学沉淀量大、沉淀效果好的特点,还具备其他工艺的优势^[13-14]。鸟粪石沉淀法(MAP)又称磷酸铵镁沉淀法^[15],是化学沉淀法的典型代表,作为一种成熟、可靠、高效的磷回收技术,近年来受到越来越多的关注。原理是将Mg、N、P按照一定摩尔比,在碱性环境下生成鸟粪石($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),以此来实现氮和磷的同步回收。该方法生成的目标产物是一种良好的氮磷缓释肥,被广泛应用于农业生产,可获得经济效益^[16-19]。鸟粪石沉淀法的主要反应如式(1)~式(3)所示。



镁源是制约MAP沉淀法大规模使用的重要因素。常用的镁源主要是 MgCl_2 、 MgSO_4 、 MgO 等溶解性化合物^[20-21],这些镁化合物造价较为昂贵,将其作为镁源会大大提高MAP沉淀法的成本。因此,寻求低成本镁源是提高MAP沉淀法经济效益的有效途径^[22]。很多学者之前已经采用海水、苦卤水^[23-25]作为廉价镁源回收磷,并取得了较好的回收效果。由于新疆南疆农田土壤盐渍化极其严重,排水中的盐分含量较高,总盐质量浓度高达 $3\sim 4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[26],这为养殖废水中氮磷回收提供了潜在的镁源。如果能够将其加以利用,不仅能够回收养殖废水中氮磷污染物并加以资源化,还能够有效降低排入水体中的盐分离离子及引发次生盐渍化。海水中 Mg^{2+} 质量浓度约为 $1.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,相比之下,渍化土壤排水中 Mg^{2+} 占总盐含量的 $6\%\sim 20\%$,为 $0.2\sim 0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[3-4], Mg^{2+} 含量略低于海水中的含量。由于渍化土壤排水中离子种类比海水少,开发难度相对较低,新疆地区每年需进行的春灌和冬灌为获得大量的渍化土壤排水提供了可行条件,因此,将盐渍化土壤水体作为镁源在技术和经济上具有可行性^[27]。

本研究结合新疆养殖业的氮磷污染和盐渍化问题,利用农田高盐排水作为镁源对氮磷废水中的磷进行回收,通过对比实验、正交实验和干扰离子影响实验,综合分析高盐排水回收磷的回收效果和经济可行性;将治理盐渍化问题与磷回收结合起来,开发了氮、磷回收利用与污染控制相结合的集成技术模式,所得结果对提升现行养殖废水处理技术水平,实现社会效益、经济效益和环境效益三者的统一具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 实验试剂及仪器

供试试剂:氯化铵、磷酸氢二钠、六水氯化镁、酒石酸钾钠、酒石酸锑氧钾、过硫酸钾、纳什试剂、氨基磺酸、抗坏血酸、磷酸二氢钾、硝酸钾、钼酸铵、氢氧化钠、盐酸、硫酸、氯化

钙、氯化钠、氯化钾、硫酸钠、碳酸氢钠,供试试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

实验仪器:循环水式多用真空泵(SHB-III,郑州预科仪器有限公司)、集热式磁力搅拌器(DF-101B,金坛友联仪器研究所)、紫外可见分光光度计(UV-5500,上海元析仪器有限公司)、pH计(FiveEasy Plus™ FE28,上海全脉科学仪器有限公司)、自热恒温培养箱(HPX-9162MBE,上海赫田仪器有限公司)、电热鼓风干燥箱(GZX-9146MBE,上海百典仪器设备有限公司)、手提式压力蒸汽灭菌器(YXQ-SG46-280S,上海博讯仪器有限公司)、全温振荡器(BS-2F,上海荣计达实验仪器有限公司)。

1.2 模拟废水配置

养殖废水中氮主要以氨态氮、硝态氮等形式存在,总氮质量浓度为 $200\sim 2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;总磷质量浓度为 $50\sim 800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [28-29]。对样品进行离心、过滤[30]等前处理后,进一步对其进行各项指标的测定。实验所需的养殖废水取自阿拉尔市十四团宏盛牧歌养殖有限公司,废水为一级厌氧消化后的处理物,主要物理化学指标如下:总磷为 $(205.00\pm 2.50)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、氨氮为 $(408.46\pm 6.34)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、含盐量为0.66%、电导率为 12.18 ± 3.44 、pH为 7.18 ± 0.80 。依据上述养殖废水中的氨氮、总磷含量配制相应的模拟废水。具体配置方法如下:取 $1.187\,7\text{ g NH}_4\text{Cl}$ 溶于去离子水中,配制氨氮质量浓度为 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标液,并按照 $n(\text{N}):n(\text{P})=1:1$,准确称取 $7.950\,7\text{ g Na}_2\text{HPO}_4$ 溶于去离子水中配置磷质量浓度为 $668\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的磷标液,以便后续易控制实验中氮磷摩尔比。

1.3 高盐排水水样的制备

本研究通过土壤振荡淋洗法获得高盐水样,实验土样取自阿拉尔十团棉田,并收集了棉田周边沟渠的农田排水。南疆地区农田排水中的镁离子质量浓度为 $0.2\sim 0.6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ [31]。本研究为了考察不同质量浓度的高盐排水对磷回收的影响和满足后续研究需要,对农田排水进行了离子富集处理。具体步骤为:称取 100 g 盐渍土,放入 500 mL 三角瓶中,按 $1:5$ 的土水比加入 500 mL 去离子水,标记此时液面位置。为了防止在振荡过程中溶液损失,提前用保鲜膜和锡箔纸封口。将三角瓶放入BS-2F全温振荡器中,温度调至 $25\text{ }^\circ\text{C}$,以 $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 30 min 。之后,将获得的水土混合液用真空抽滤泵进行抽滤,实现上清液和固体颗粒物分离。继续称取 100 g 盐渍土样,将过滤后的上清液与 100 g 盐渍土混合,为了保证土水比始终为 $1:5$,加水至标记位置,此为1个循环,共计5个循环。用密封性好的试剂瓶将滤液储存。测定滤样中的离子成分,并与农田水样离子成分进行对比。

1.4 不同镁源回收磷的对比实验

设计2组对比实验。第1组考察 MgCl_2 和高盐排水的回收磷的效果:首先,配制 Mg^{2+} 质量浓度为 0.2 、 0.4 、 0.6 、 0.8 、 $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 梯度的 MgCl_2 溶液;再用去离子水将制备的高盐排水进行稀释,稀释至与上述 MgCl_2 溶液对应的5个 Mg^{2+} 浓度,并将 15 mL 氨氮标液和 15 mL 磷标液进行混合。将上述5份 Mg^{2+} 高盐排水和5份不同浓度的 MgCl_2 溶液分别投加到上述氮磷混合液中,反应pH、N:P摩尔比、温度、转速和反应时间分别设置为 9 、 $1:1$ 、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 20 min ,并设置3个平行组。反应过程中实时检测pH变化,反应 20 min 后测定反应前后磷的变化量,计算磷回收率。

第2组实验主要考察pH对高盐排水回收磷效果的影响。选择 Mg^{2+} 浓度梯度为上述实验中磷回收率最高的1组,探究在其余条件不变的情况下,当pH为 7 、 8 、 9 、 10 和 11 时磷的回收率。

1.5 干扰离子的影响实验

在南疆的农田排水中, Mg^{2+} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 等离子的占比较高[32],可能会对磷回收产生一定的影响。因此,本研究进一步探讨了干扰离子对高盐排水回收磷的影响。高盐排水中除 Mg^{2+} 外还有 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Na^+ 等金属阳离子,他们之间存在一定的化学相似性。因此,与阴离子相比,金属阳离子对氮磷回收反应的干扰性较大,应优先考虑金属阳离子对高盐排水回收磷的影响。分别配制浓度为 $0.001\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KCl 、 CaCl_2 和 NaCl 溶液,氮磷标液的配制同上, Mg^{2+} 浓度的选择1.4中磷回收率较高的一组。具体实验操作如下:以 K^+ 为例,

取 15 mL 氨氮标液和 15 mL 磷标液配制成 2 份氮磷混合标液, 分别加入 15 mL $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液, 再加入 15 mL MgCl_2 溶液, 反应 pH、N:P 摩尔比、温度、转速和反应时间分别设置为 9、1:1、 25°C 、 $100 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 20 min, 并设置 3 个平行组; Ca^{2+} 和 Na^+ 实验设置同上。由于农田排水中的 CO_3^{2-} 含量较低^[33], 本研究未考虑 CO_3^{2-} 对磷回收的影响, 阴离子仅探讨 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 对磷回收的影响。分别配制 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 2 个质量浓度梯度的 Na_2SO_4 、 NaHCO_3 和 NaCl 溶液, 其余反应条件同上, 反应 20 min 后测定反应前后磷的变化量, 计算磷回收率。

1.6 高盐排水回收氮磷影响因素优化实验

由于影响氮磷回收的因素较多, 本实验设置了三因素四水平正交实验 (L_3^4)^[34] 探讨 pH(8、9、10、11)、Mg:P(1.0、1.5、2.0、2.5) 和 N:P(1.0、1.5、2.0、2.5) 摩尔比对磷回收的影响(表 1), 以获得最优的反应条件。其中, 反应温度设置 25°C 、转速 $100 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 反应时间 20 min。实验过程中, 通过改变 pH、Mg:P 摩尔比和 N:P 摩尔比的不同组合探究对磷回收率的影响。

1.7 分析方法

土壤和水体中的盐分离子测定方法如下: 采用 EDTA 络合滴定法测定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ^[35]; 采用火焰光度法测定 K^+ 和 Na^+ ^[36]; 采用双电极法测定 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- ^[37]; 采用硝酸银滴定法测定 Cl^- ^[38]; 采用 EDTA 间接滴定法测定 SO_4^{2-} ^[39]。

MgCl_2 和高盐排水对磷的回收效果用 TP 回收率表示, TP 根据式 (4) 进行计算。

$$R_e = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (4)$$

式中: R_e 为 TP 回收率; C_1 为溶液中初始磷质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C_2 为反应溶液中磷剩余质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;

溶液中的 TP 浓度采用钼锑抗分光光度法进行测定^[40]; 溶液 pH 采用 FiveEasy PlusTM FE28 pH 计测量; 反应沉淀物置于 50°C 烘箱中干燥 3 h, 采用扫描电镜 (SEM-EDS)、X 射线衍射 (diffraction of x-rays, XRD) 分析沉淀物形态特征及元素组成。

利用 IBM SPSS Statistics(23, IBM, 美国) 进行数据分析, 分析过程中出现的 K_i 为表中各列因素水平 i (1, 2, 3, 4) 的磷回收率之和后的均值, K_{ij} 为在 j (A, B, C) 因素下 i 的磷回收率之和后的均值, 极差 R 为每列因素 K_i 中最大值和最小值之差; 采用 Origin(2019b, OriginLab, 美国)、Excel(2020, 微软, 美国) 进行数据绘图; 采用 Jade(6.5, MDI, 美国) 进行 XRD 衍射图谱分析。

2 结果与分析

2.1 农田排水离子组成分析

农田排水中 SO_4^{2-} 含量最高, Na^+ 和 Cl^- 居于其次, 金属阳离子含量适中, CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 占比较低(表 2), 这主要与新疆地区特殊的土壤条件有关^[41]。为了满足实验需求, 本实验对土壤淋洗液采用离子富集方法进行了处理。由表 2 可知, 经过 5 次浓缩处理后, 金属阳离子、 SO_4^{2-} 和 Cl^- 浓度显著提高, 其中 Mg^{2+} 质量浓度更是达到了 $2.14 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。本实验制备的高盐排水中 Mg^{2+} 质量浓度达到了 $2.14 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Mg^{2+} 质量浓度低于吕媛等^[24] 实验所使用的海水水样 ($7.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 但高于张萍等^[23] 使用的海水水样 ($1.22 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)。 HCO_3^- 稳定性较差, 经过振荡操作后, 样品中 HCO_3^- 以 CO_2 形式逸出,

表 1 高盐排水回收氮磷影响因素正交实验表

Table 1 Orthogonal experiment table of influencing factors of nitrogen and phosphorus recovery by high salt drainage

实验号	pH	Mg:P	N:P
	A	B	C
1	8	1.0	1.0
2	9	1.5	1.5
3	10	2.0	2.0
4	11	2.5	4.0

表 2 高盐排水主要离子成分及含量

Table 2 Main ion composition and content of high salt drainage					mg·L ⁻¹
排水	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	
高盐排水	1 532.00±287.00	2 136.00±565.34	55 461.58±1 024.22	1 006.56±105.25	
农田排水	512.10±101.68	366.10±93.76	1 071.28±206.39	176.98±20.13	
排水	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	
高盐排水	未检出	164.57±20.35	71 680.80±787.45	27 058.75±458.54	
农田排水	23.43±4.72	316.66±75.44	1 422.70±351.88	2 331.84±301.03	

致使其含量降低。

高盐排水中 Mg²⁺质量浓度约为 0.2~0.6 g·L⁻¹，为了提高 Mg²⁺质量浓度，可以对高盐排水进行浓缩(膜蒸馏、浸渍)处理。为满足实验需求，采用了多次浸渍制得 Mg²⁺质量浓度为 2.14 g·L⁻¹ 高盐排水。多次浸渍可以有效提高高盐排水中 Mg²⁺含量，以此来降低高盐排水的投加量，可避免二次污染现象的发生。

2.2 高盐排水和常规镁源对磷回收的效率对比分析

在投加 MgCl₂ 溶液和投加高盐排水的 2 个实验组中，TP 平均回收率均随 Mg²⁺质量浓度升高呈现递增的趋势(图 1 和图 2)。当 Mg²⁺质量浓度为 1.0 g·L⁻¹ 时，在投加 MgCl₂ 溶液的实验组中，TP 平均回收率达到 84.15%；在投加高盐排水的实验组中，TP 的回收率为 83.65%，比前者略低。对于同一 Mg²⁺质量浓度下的 MgCl₂ 溶液和高盐排水，当 $n(\text{Mg}):n(\text{P}) < 1.9$ 时，高盐排水的 TP 平均回收率近似或略高于 MgCl₂ 溶液。其原因可能是，高盐排水成分较为复杂，除 Mg²⁺外还含有大量的 K⁺、Ca²⁺、Na⁺、CO₃²⁻、HCO₃⁻、SO₄²⁻和 Cl⁻等离子，正是由于这些离子的存在，与反应溶液中的 Mg²⁺进行竞争^[42]，其争夺磷的能力要强于单纯的 MgCl₂ 溶液，促进了磷的回收。以最典型 Ca²⁺为例，钙镁离子在元素周期表中位列同一族，化学性质极其相似，Ca²⁺易与溶液中的磷酸根离子反应，生成难溶于水的羧基磷灰石(Ca₅OH(PO₄)₃)和磷酸钙等物质。当钙镁摩尔比不同时，对反应的影响也不同，具体分析在干扰离子实验中说明。另外，当 Mg²⁺质量浓度低于 0.6 g·L⁻¹ 时，溶液中 $n(\text{Mg}):n(\text{P}) < 1$ ，两者的磷回收率较低；随着 Mg²⁺质量浓度的提高，溶液中 $n(\text{Mg}):n(\text{P})$ 接近 1，TP 回收速率有了较

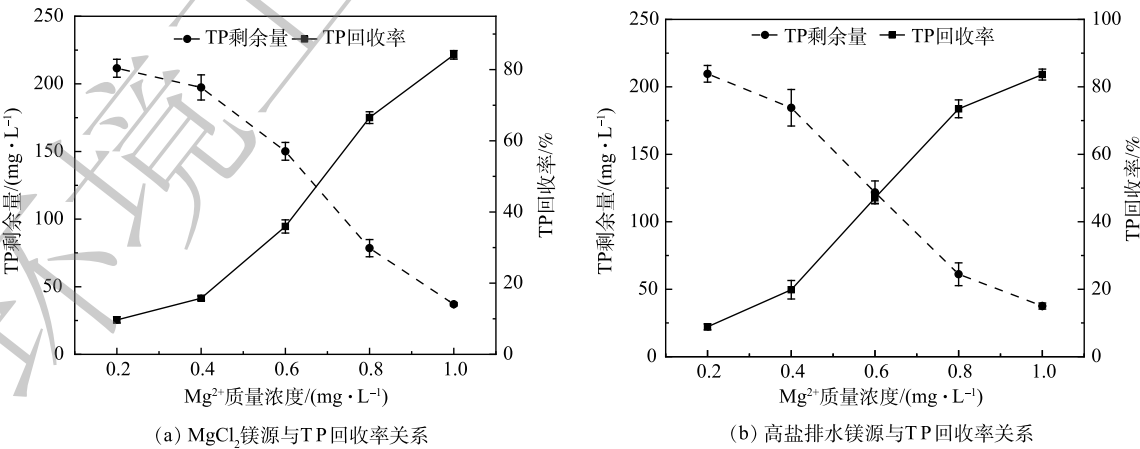


图 1 投加不同镁源对总磷回收效果

Fig. 1 Effect of adding different magnesium sources on total phosphorus recovery

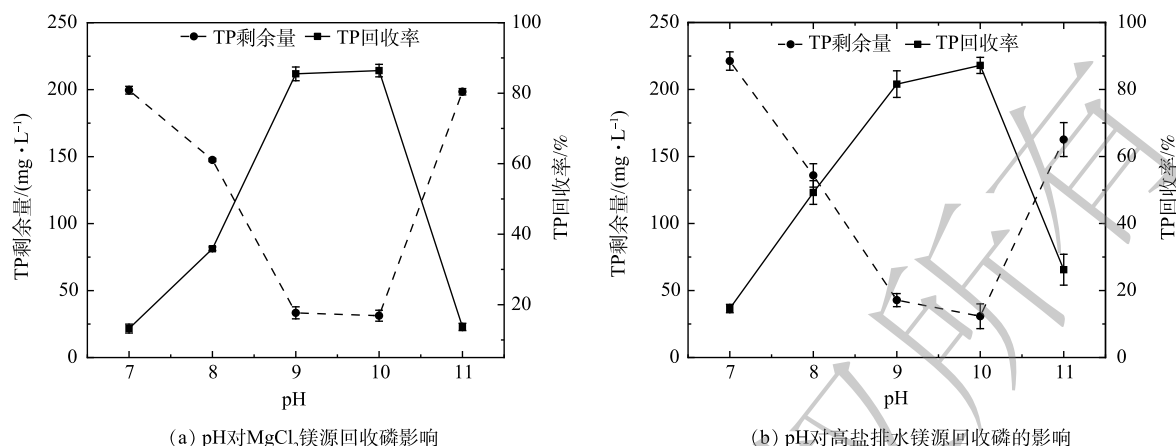


图2 pH环境对不同镁源回收总磷的影响

Fig. 2 Effect of pH environment on total phosphorus recovery from different magnesium sources

为显著的提升。当 Mg^{2+} 质量浓度达到 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液中 $n(\text{Mg}):n(\text{N}):n(\text{P})=1.9:1:1$, 此时, 磷的平均回收率能够达到 83.85%。

图2反映出常规 MgCl_2 和高盐排水的 TP 回收率均随 pH 升高整体呈现先升高后降低的趋势。当 pH 为 7 时, MgCl_2 和高盐排水对 TP 的回收率最低, 分别为 13.21% 和 14.61%, 表明中性环境不利于反应的进行; 当溶液环境逐渐转变为碱性时, TP 回收率逐渐升高, 并在 pH 为 10 时 TP 的回收率分别达到临界值 86.42% 和 87.19%; 临界值过后, 两者的 TP 回收率随 pH 升高急剧降低, 当 pH 为 11 时, 两者的 TP 回收率仅为 13.69% 和 26.21%。 MgCl_2 溶液在 pH 为 9 时的 TP 回收率为 85.49%, 接近临界值 86.42%; 相比之下, 此时高盐排水对 TP 回收率仅为 81.61%; 当 pH 为 11 时, 高盐排水对 TP 回收率比 MgCl_2 溶液高。反应结束后, 溶液中高盐排水中 TP 剩余质量浓度要高于 MgCl_2 , 且在 Mg^{2+} 质量浓度为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时最为显著。造成这些现象的原因可以归结于高盐排水复杂的离子环境。由于共存离子的存在, 一方面使反应所需的 pH 提高; 另一方面, 当 Mg^{2+} 浓度较低时, 会使 NH_4^+ 、 PO_4^{2-} 与 Mg^{2+} 的碰撞概率降低, 降低反应速率^[43]。吴健等^[19]、鲍小丹等^[44]发现, 生成鸟粪石的最适 pH 为 9.0; 李洪刚等^[17]、畅萧等^[45]发现, 当 pH 为 9.5 时, 有利于鸟粪石的回收; 李爱秀等^[46]在优化猪场沼液氮磷工艺参数时得出最适 pH 为 10。这些研究结果与本研究获得的结果一致。

2.3 干扰离子存在对磷回收的影响

图3表明, 干扰离子对磷回收产生了不同程度的影响。TP 初始质量浓度为 $172 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 当溶液中只有 Mg^{2+} 存在时, 反应后溶液中 TP 剩余量 $53.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。当金属阳离子浓度为 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 实验组中 TP 剩余量依次为 59.40 、 55.69 、 $58.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 当离子浓度上升至 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 实验组中 TP 剩余量分别为 50.74 、 28.46 、 $55.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (图3(a))。这表明 Ca^{2+} 含量对磷的回收产生了较大影响。当 Ca^{2+} 离子浓度较低时, 反应溶液中磷剩余量与不存在干扰离子的对照组相比略高, 此时 Ca^{2+} 造成的影响较弱; 随离子浓度的升高, Ca^{2+} 对反应的影响逐渐增强。 Ca^{2+} 浓度提升 10 倍, 溶液中 TP 剩余量由 $55.69 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 下降至 $28.46 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。TP 含量的降低表明, Ca^{2+} 浓度的升高对磷的回收起到了显著的促进作用。当溶液中 $n(\text{Ca}):n(\text{Mg}) < 0.5$ 时, 反应以 Mg^{2+} 消耗为主, 反应主产物为 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 当 $n(\text{Ca}):n(\text{Mg}) > 0.5$ 时, 反应朝 Ca^{2+} 与磷酸根离子结合的方向进行, 此时的反应产物主要是磷灰石和磷酸钙等钙形式的化合物^[47-48]。如果单从回收磷的角度考虑, 新产物的生成进一步促进了磷的回收, 但这会对氮磷回收产物中鸟粪石的纯度产生不利影响。生成的磷酸钙沉淀附着在鸟粪石表面, 会抑制鸟粪石的生长, 降低鸟粪石的纯度^[49]。

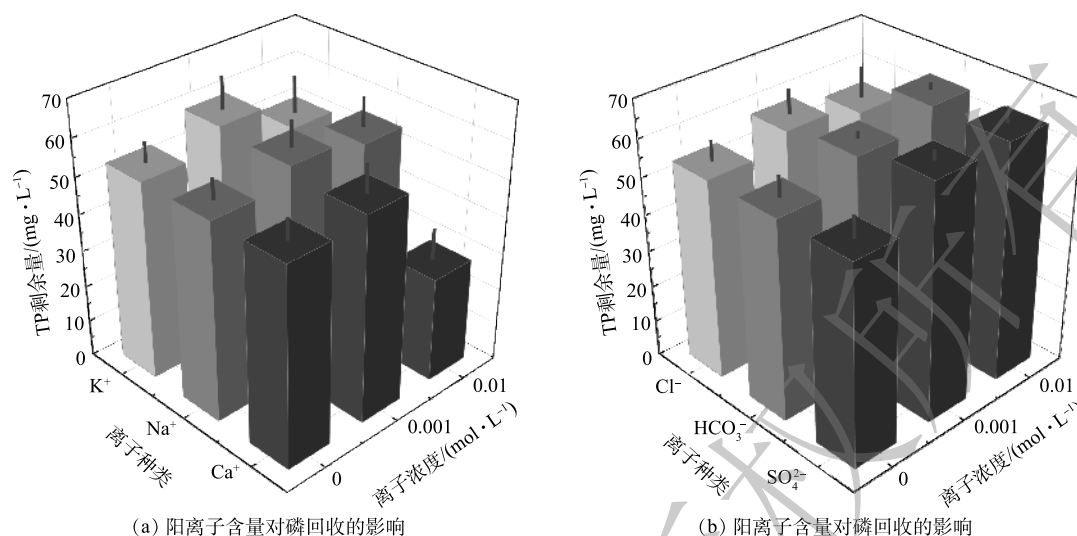


图 3 金属阳离子及阴离子对磷剩余量的关系

Fig. 3 Relationship between metal cations and anions on residual phosphorus

与 Ca^{2+} 相比, K^+ 、 Na^+ 质量浓度对磷的回收影响较小。

磷初始质量浓度为 $172 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入 MgCl_2 反应 20 min, 反应后溶液中磷剩余量 $54.45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 而分别投加 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和 Cl^- 的实验组磷剩余量依次为 63.96 、 60.60 和 $58.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 3(b)); 当干扰离子浓度上升至 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 和 Cl^- 的实验组磷剩余量分别为 64.50 、 64.93 和 $55.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在投加 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 实验组中, 磷剩余量均高于对照组, 投加 Cl^- 的实验组磷剩余量变化不大。以上结果表明, 阴离子的存在对磷的回收产生了抑制作用。导致 TP 剩余量略高的主要原因如下: SO_4^{2-} 带负电, 易与金属离子或铵根结合, 使溶液中 $\text{Mg}:\text{P}$ 和 $\text{N}:\text{P}$ 摩尔比降低, 抑制反应进行^[50]; HCO_3^- 属于弱酸根离子, 无法与大量 OH^- 共存, 当溶解 pH 较高时, 为了维持溶液中的离子平衡, 反应向生成 CO_2 和 H_2O 方向进行, 溶液中大量 OH^- 被消耗使得溶液 pH 降低, 同样会抑制反应进行^[51], 而 Cl^- 影响甚微。因此, 阴离子的存在对磷回收也存在一定干扰, 这种干扰表现为抑制作用, 并且这种抑制作用不会随离子浓度的升高对磷回收产生较大的影响。因此, 按照磷剩余量由高到低将各离子对氮磷回收的影响大小排序如下: 当离子强度较低时, $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+}$; 离子强度较高时, $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$ 。

2.4 高盐排水回收磷的影响因素

对三因素四水平正交实验的极差分析。由表 3 中 K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 值可以看出, 随着 $\text{Mg}:\text{P}$ 和 $\text{N}:\text{P}$ 摩尔比的增大, 磷回收率有所提高, 并在 $n(\text{Mg}):n(\text{P})=2.5:1$ 、 $n(\text{N}):n(\text{P})=4:1$ 时磷回收率达到最高。 K_{1B} 由 31.08 增加至 71.37, 与 K_{1C} 相比, K_{1B} 各 K 值间增幅较大, 这表明 $\text{Mg}:\text{P}$ 对磷回收影响要大于 $\text{N}:\text{P}$ 。当 pH 在 8~10, 磷回收率随 pH 升高而升高, 当 pH 超过 11 时, K 值由 K_{3A} 的 77.33 骤降到 K_{4A} 的 19.04, 表明磷回收率急剧降低。因此, pH 为 10 是高盐排水回收磷的最适值, 稍高于其他文献利用纯 MgCl_2 回收氮磷获得的最适 pH(9.5)^[52]。当超过最适值时, pH 会对高盐排水回收磷的效率产生较大影响, 不利于磷的回收。 R 值的排序为 $R_A > R_B > R_C$, 表明 pH 是决定高盐排水回收磷效率的首要因素, $\text{Mg}:\text{P}$ 、 $\text{N}:\text{P}$ 摩尔比位居其次, 这与前面对于 K 值的分析结果一致。由图 4 可见, 3 条数据线的峰值分别对应 pH=10、 $n(\text{Mg}):n(\text{P})=2.5:1$ 、 $n(\text{N}):n(\text{P})=4:1$, 该组合即为极差分析得出的最佳反应组合。

采用 SPSS 软件对实验数据进行了进一步分析, 处理因素 pH、 $\text{Mg}:\text{P}$ 摩尔比、 $\text{N}:\text{P}$ 摩尔比分别

用 A、B、C 表示，并按顺序输入数值，建立对应数据库^[53]。分析结果如表 4 所示。

由表 4 中的方差分析结果可以看出，A 和 B 2 个因素对实验结果有显著影响 ($P<0.001$)，即 pH 和 Mg:P 摩尔比对磷回收的影响显著。N:P($P>0.05$) 对磷回收无显著影响。处理因素影响顺序为 A>B>C，这与前面极差分析得出的结论一致。SPSS 单变量方差分析结果表明，当 pH=10、 $n(\text{Mg}):n(\text{P})=2.5:1$ 、 $n(\text{N}):n(\text{P})=4:1$ 时，对应的磷回收率分别为 77.33%、71.37% 和 62.33%，该组合即为最佳组合，该分析结果与极差分析结果一致。

2.5 沉淀产物表征分析

采用 XRD 和扫描电镜对反应产物进行了表征分析^[54-55]，图 5(a) 为 pH=9、 $n(\text{Mg}):n(\text{N}):n(\text{P})=1:1:1$ 、转速 $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、反应时间 20 min 和温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，以 MgCl_2 (图 5(a)) 和高盐盐水(图 5(b)) 分别作为镁源的沉淀产物扫描电镜图。由图 5(a) 可以发现， MgCl_2 作为镁源的沉淀产物晶体呈轴状，长度为 $100\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ ，沉淀整体直观呈白色，有玻璃光泽，质地较脆，与卜凡等^[56] 和 ZHANG 等^[57] 对鸟粪石的表征结果相符。后续经 XRD 分析后，证明该沉淀物为鸟粪石^[58-59]。图 5(b) 为 $n(\text{Mg}):n(\text{N}):n(\text{P})=1:1:1$ 时高盐盐水的沉淀产物电镜图。由图 5(b) 中可以看到许多长条状结构，结构较紧密，与 MgCl_2 镁源沉淀产物相比，该结构更为细长，放大观察发现表面附着许多细小的颗粒，具备鸟粪石基本结构。这些长条状结构周围有较多板快结构，初步断定为反应副产物^[60]。除此之外，由图 5(b) 中还观测到“晶体粘连”现象，可

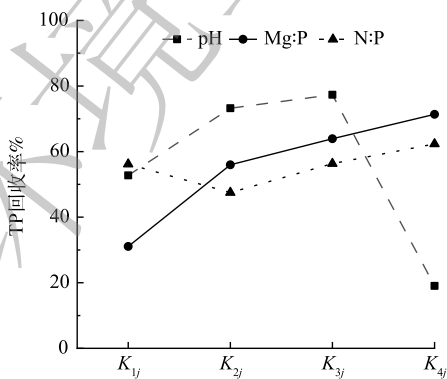


图 4 K_{ij} 与总磷回收率的关系
Fig. 4 Relationship between K_{ij} and total phosphorus recovery

表 3 高盐排水磷平均回收率主体间效应检验

Table 3 Inter subject effect test of average phosphorus recovery rate by high salt drainage

实验号	pH	Mg:P	N:P	磷回收率/%
	A	B	C	
1	8	1.00	1.00	28.51
2	8	1.50	1.50	39.25
3	8	2.00	2.00	63.76
4	8	2.50	4.00	79.50
5	9	1.00	1.50	42.04
6	9	1.50	1.00	78.92
7	9	2.00	4.00	80.14
8	9	2.50	2.00	91.83
9	10	1.00	2.00	49.33
10	10	1.50	4.00	85.27
11	10	2.00	1.00	88.88
12	10	2.50	1.50	85.83
13	11	1.00	4.00	4.42
14	11	1.50	2.00	20.44
15	11	2.00	1.50	22.95
16	11	2.50	1.00	28.33
K_1	52.76	31.08	56.16	
K_2	73.23	55.97	47.52	
K_3	77.33	63.93	56.34	
K_4	19.04	71.37	62.33	
R	58.29	40.29	14.81	
SS	8 512.33	3 679.26	446.06	

表 4 高盐排水磷平均回收率主体间效应检验

Table 4 Inter subject effect test of average phosphorus recovery rate by high salt drainage

来源	平方和	自由度	均方	F	显著性
修正模型	12 637.64	9	1 404.18	33.68	0.000
截距	49 439.52	1	49 439.52	1 185.65	0.000
A	8 512.33	3	2 837.44	68.05	0.000
B	3 679.25	3	1 226.42	29.41	0.001
C	446.06	3	148.68	3.57	0.087
误差	250.19	6	41.70		
总计	62 327.35	16			
修正后总计	12 887.83	15			

推断是有机物的粘附作用所致^[44]。图 5(c) 为 $n(\text{Mg}):n(\text{N}):n(\text{P})=1.9:1:1$ 时高盐排水沉淀产物电镜图。由图 5(c) 中已经看不到“粘连”现象, 生成的鸟粪石晶体形态优于镁磷摩尔比为 1:1 时的沉淀产物, 更加与鸟粪石的形态吻合, 印证了 Mg^{2+} 含量对鸟粪石形态的影响。在图 5(c) 中还能观测到较多的不定形的磷酸钙晶体。其产生原因是, 由于实验采用的高盐排水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 摩尔比为 0.46, 随反应进行会产生不定形的磷酸钙晶体, 后续 XRD 衍射图谱中出现的宽峰同样证明了磷酸钙的存在。 K^+ 在高盐排水中占比较高, 与 Mg^{2+} 、 PO_4^{3-} 结合生成 $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{MKP})$ ^[57]。

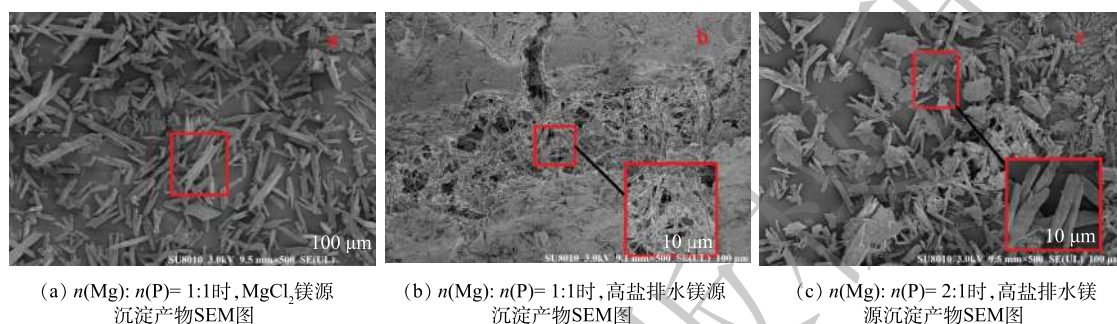


图 5 不同 $\text{Mg}:\text{P}$ 摩尔比条件下, 不同镁源沉淀产物电镜图

Fig. 5 SEM images of phosphorus precipitates from different magnesium sources under different $\text{Mg}:\text{P}$ molar ratios

图 6 为 $n(\text{Mg}):n(\text{N}):n(\text{P})=1.9:1:1$ 时的沉淀产物 XRD 图。在 MgCl_2 作为镁源的沉淀产物 XRD 衍射图谱中, (016)、(021)、(027)、(032) 和 (033) 几个尖峰位置与标准衍射图谱 (图 6(c)) 中尖峰位置基本一致 (图 6(b)), 整体走势相似, 可确定反应产物为鸟粪石。高盐排水镁源沉淀产物的 XRD 图谱整体走势与标准比对卡大致相似 (图 6(a)), 但也存在着局部差异。尖峰出现的位置表明, 沉淀产物中有鸟粪石的存在; 但尖峰最高点比标准衍射图谱略高, 一方面说明晶体状态较好, 另一方面表明反应沉淀物中存在其他物质, 尖峰 (027) 比标准衍射图谱中高许多, 经分析为 SiO_2 。其原因是, 由于农田排水中粒径细小的粘土颗粒以硅酸盐矿物的形式附着在鸟粪石表面, 致使其在沉淀物中被检测到。(021)~(033) 处宽峰出现的位置也证明了该反应存在其他产物。通过 Jade 6.5 软件分析, $20^\circ\sim 40^\circ$ 处出现的宽峰主要为钙的化合物, 大量钙化合物的生成, 致使 $20^\circ\sim 40^\circ$ 处宽峰的峰高急剧升高^[54]。此现象产生的原因是: 由于钙镁离子是同族元素, 化学性质极其相似, 与磷酸根结合生成磷酸钙、磷灰石等不溶于水的物质^[47,59]。前述结果再一次验证了钙离子对磷的回收产生了较大的影响。从 XRD 和扫描电镜联合检测结果可推测, 高盐排水镁源沉淀产物主要为鸟粪石, 并伴有磷酸钙、磷灰石和硅酸盐矿物等物质生成。

2.6 应用前景分析

以上研究结果表明, 采用高盐排水为镁源可以实现与传统化学镁源相似的氮磷回收效率, 磷回收率均在 80% 以上, 所需高盐排水与模拟养殖废水体积之比约为 1:8, 因此, 不会产生严重的二次污染。目前, 国内外对于 MAP 沉淀法相关研究多数集中在探究反应条件方面^[8,13-15], 对改善镁源方面的研究较少。本研究以寻求廉价镁源为出发点, 与新疆高盐排水问题相结合, 既充分利用了盐渍水中的镁源, 又回收了养殖废水中的氮磷, 所得鸟粪石

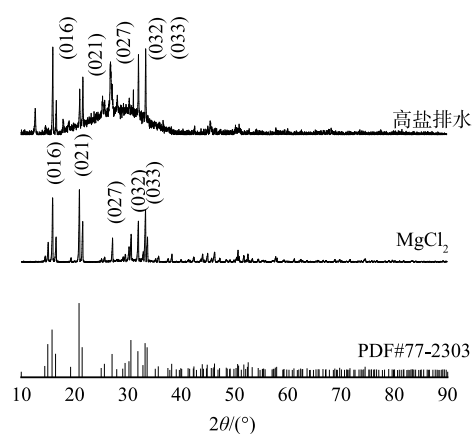


图 6 MgCl_2 镁源和高盐排水镁源回收磷沉淀产物的 XRD 衍射图谱

Fig. 6 XRD patterns of phosphorus precipitates recovered by magnesium sources of MgCl_2 and high salt drainage

可以制成肥料返入棉田,是一种可行的废物资源化利用模式。本研究得出的最佳组合为 $\text{pH}=10$ 、 $n(\text{Mg}):n(\text{P})=2.5$ 、 $n(\text{N}):n(\text{P})=4:1$ 。养殖废水中氨氮含量往往比磷含量高2倍以上,可满足 $n(\text{N}):n(\text{P})$ 生成鸟粪石的基本要求,同时可以通过改变高盐排水投加量和投加浓度控制适宜的 Mg 与 P 的摩尔比。另外,根据中国化工网查询到工业级六水合氯化镁市价为 $300\sim 900\text{元}\cdot\text{t}^{-1}$ 不等。按照均价 $600\text{元}\cdot\text{t}^{-1}$, $n(\text{Mg}):n(\text{P})=1.9$, 处理 1m^3 磷含量为 $200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 养殖废水,需投加 $2.46\text{kg}\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$,可生产 1.59kg 鸟粪石,氯化镁成本为 $1500\text{元}\cdot\text{t}^{-1}$ 。相比之下,高盐排水成本低廉,回收鸟粪石价格在 $5000\sim 38000\text{元}\cdot\text{t}^{-1}$ 不等,TP回收率在85%以上时可产生较大的经济效益。综上所述,在新疆南疆地区以农田高盐排水为替代镁源回收养殖废水中氮磷具有广阔的应用前景。

3 结论

1) 当 $\text{pH}=9$ 、温度 25℃ 、 $n(\text{N}):n(\text{P})=1:1$ 、转速 $100\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $n(\text{Mg}):n(\text{N}):n(\text{P})=1.9:1:1$ 时,高盐排水对TP回收率可达83.85%;在相同质量浓度的 Mg^{2+} 下,随 pH 升高,两者对TP回收率逐渐升高,并在 pH 为10时回收率均达到最大值,分别为86.42%和87.19%;高盐排水和 MgCl_2 对TP的回收效果相似,但高盐排水回收磷所需的体系 pH 比 MgCl_2 溶液略高。

2) HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 对磷回收表现为抑制作用, Ca^{2+} 对磷回收表现为促进作用, K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 对磷回收的影响较小。

3) pH 、 $\text{Mg}:\text{P}$ 摩尔比、 $\text{N}:\text{P}$ 摩尔比是高盐排水回收磷的重要因素,影响的主次因素为 $R_{\text{PH}}>R_{\text{Mg}:\text{P}}>R_{\text{N}:\text{P}}$ 。本研究中高盐排水回收磷的最佳组合条件为 $\text{pH}=10$ 、 $n(\text{Mg}):n(\text{P})=2.5$ 、 $n(\text{N}):n(\text{P})=4$ 。

4) 不同 Mg^{2+} 含量的农田排水镁源对氮磷的回收产物中均观测到了鸟粪石晶体的存在。与 MgCl_2 镁源的沉淀产物相比,含低浓度 Mg^{2+} 的农田排水回收产物中晶体呈细长轴状,存在有机物的粘连现象;而含高浓度 Mg^{2+} 的农田排水回收产物中鸟粪石晶体形态与 MgCl_2 镁源相似。因此,采用农田高盐排水回收养殖废水中的氮磷,可为替代MAP沉淀法中大规模使用的商业镁源产品提供一种新思路,也可在一定程度上缓解水体盐渍化的环境问题。

参考文献

- [1] 马鸿文,刘昶江,苏双青,等.中国磷资源与磷化工可持续发展[J].地学前缘,2017,24(6):133-141.
- [2] 贺周初.我国磷资源开发利用现状与发展方向探讨[J].矿冶工程,2012,32(6):128-131.
- [3] 李小东,张风华,朱煜.新疆南疆典型地区农业灌溉水质与土壤盐渍化关系的研究[J].新疆农业科学,2016,53(7):1260-1267.
- [4] 田立文,祁永春,戴路,等.新疆南疆耕地土壤养分含量及其分布特征评价:以阿克苏地区为例[J].核农学报,2020,34(1):214-223.
- [5] 张奇誉,刘来胜.农村分散式生活污水源分离技术现状与发展趋势分析[J].中国农村水利水电,2020,4(8):20-24.
- [6] TANG X, MIN W, RUI L, et al. Prospect of recovering phosphorus in magnesium slag-packed wetland filter[J]. Environmental Science & Pollution Research International, 2017, 24(29): 1-8.
- [7] 唐朝春,吴庆庆,段先月,等.利用吸附法处理废水中磷酸盐的研究进展[J].长江科学院院报,2018,35(4):18-23.
- [8] 员建,苑宏英,陈铁,等.化学沉淀法回收污泥中氮磷的影响因素研究[J].环境科学与技术,2011,34(6):148-151.
- [9] 郝晓地,于晶伦,刘然彬,等.剩余污泥焚烧灰分磷回收及其技术进展[J].环境科学学报,2020,40(4):1149-1159.
- [10] LEE M, KIM D. Trends of phosphorus recovery technology from sewage sludge ash by wet chemical method[J]. Journal of Korean Society of Water and Wastewater, 2018, 32(2): 131-141.
- [11] DESROSIER D, VANECKHAUTE C. Author correction: Phosphorus removal and recovery from wastewater via hybrid ion exchange nanotechnology: A study on sustainable regeneration chemistries[J]. NPJ Clean Water, 2021, 4(1): 14.
- [12] LI B, JING F, HU Z, et al. Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from biogas slurry by Fe-modified biochar[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2021, 25(2018): 101213.
- [13] CHEN Y, ZHENG X, FENG L, et al. Efficient recovery of carbon, nitrogen, and phosphorus from waste activated sludge[J]. Water Science & Technology, 2013, 68(4): 916-922.
- [14] 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.
- [15] 霍守亮,席北斗,刘鸿亮,等.磷酸铵镁沉淀法去除与回收废水中氮磷的应用研究进展[J].化工进展,2007,26(3):371-376.

- [16] 张冬梅. 猪场废水氮磷MAP回收工艺及其对传统厌氧-好氧处理系统的影响研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [17] 李洪刚, 陈玉成, 肖广全, 等. 鸟粪石结晶法处理牛场沼液过程中磷形态转化[J]. 农业工程学报, 2016, 32(3): 228-233.
- [18] 雍飞, 阳剑, 王家硕, 等. 基于纳滤多膜与太阳光热技术的南疆盐碱水分析研究[J]. 农业与技术, 2020, 40(21): 7-8.
- [19] 吴健, 平倩, 李咏梅. 鸟粪石结晶成粒技术回收污泥液中磷的中试研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(3): 941-947.
- [20] WANG J, YE X, ZHANG Z, et al. Selection of cost-effective magnesium sources for fluidized struvite crystallization[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 70(8): 144-153.
- [21] 王浩, 王学江, 袁维芳, 等. MgO-PAL回收模拟养猪废水中的氮磷研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(6): 28-32.
- [22] MELGAO L, ROBLES-AGUILAR A, MEERS E, et al. Phosphorus recovery from liquid digestate by chemical precipitation using low cost ion sources[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2021, 96(10): 2891-2900.
- [23] 张萍, 许强, 钱清华. 海水为镁源的鸟粪石结晶法回收氮磷的研究[J]. 连云港职业技术学院学报, 2020, 33(1): 13-16.
- [24] 吕媛, 项显超, 李继云, 等. 海水和苦卤水作为廉价镁源对尿液废水中磷去除的影响[J]. 环境工程, 2019, 37(10): 105-109.
- [25] SHIRAZINEZHAD M, FAGHIHINEZHAD M, BAGHDADI M, et al. Phosphate removal from municipal effluent by a porous MgO-expanded graphite composite as a novel adsorbent: Evaluation of seawater as a natural source of magnesium ions[J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 43: 102232.
- [26] 丁邦新, 白云岗, 柴仲平, 等. 塔里木河下游绿洲灌区土壤盐渍化特征及季节性变化规律[J]. 水土保持通报, 2020, 40(2): 77-84.
- [27] HUANG H, GUO G, ZHANG P, et al. Feasibility of physicochemical recovery of nutrients from swine wastewater: Evaluation of three kinds of magnesium sources[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 70: 209-218.
- [28] 沈颖, 叶志隆, 叶欣, 等. 鸟粪石法回收养猪废水中氮磷时产物的组成与性质研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33(1): 92-97.
- [29] MONTALVO S, C HUILINIR, CASTILLO A, et al. Carbon, nitrogen and phosphorus recovery from liquid swine wastes: A review[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2020, 95(9): 2335-2347.
- [30] 李晓银, 张斯程, 张冬梅, 等. 前处理对猪场废水厌氧段氮磷降解影响研究[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(2): 130-134.
- [31] 衡通, 王振华, 张金珠, 等. 新疆农田排水技术治理盐碱地的发展概况[J]. 中国农业科技导报, 2019, 21(3): 161-169.
- [32] 杨玉辉, 王兴鹏, 李朝阳, 等. 反渗透技术对南疆咸水淡化处理的适应性[J]. 水处理技术, 2019, 45(10): 121-124.
- [33] 张军, 李宗阳, 李朝阳, 等. 干旱区农田排水灌溉对枣树根区土壤盐运移特性的影响[J]. 水土保持学报, 2014, 28(4): 278-282.
- [34] 周新宇, 吴志健, 王明文. 基于正交实验设计的人工蜂群算法[J]. 软件学报, 2015, 26(9): 2167-2190.
- [35] 刘建华, 戴文杰, 常欢. EDTA络合滴定法联合测定钙镁合金中钙钡[J]. 冶金分析, 2015, 35(2): 70-73.
- [36] 惠玉枝. 循环水中钾离子含量的测定方法[J]. 齐鲁石油化工, 2017, 45(3): 249-252.
- [37] 战楠, 黄毅, 饶竹, 等. 双电极法现场快速检测地下水和湖水中碳酸氢根和碳酸根[J]. 分析化学, 2016, 44(3): 355-360.
- [38] 安泰莹, 文庆珍, 朱金华. 氯离子测定方法研究进展[J]. 河南化工, 2013, 30(Z2): 8-11.
- [39] 王瑞斌. NaOH间接滴定法快速测定工业废水中硫酸根[J]. 非金属矿, 2008, 31(2): 54-56.
- [40] 雷立改, 马晓珍, 魏福祥, 等. 水中总氮、总磷测定方法的研究进展[J]. 河北工业科技, 2011, 28(1): 72-76.
- [41] 刘蕾. 新疆土壤盐分的组成和分布特征[J]. 干旱环境监测, 2009, 23(4): 227-229.
- [42] 葛军, 申星梅, 吴成志, 等. K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 共存离子对活性炭吸附Cr(VI)的影响[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(1): 6-9.
- [43] 王纪红, 文闻, 李非. 氯化铵水溶液的分子动力学模拟[J]. 原子与分子物理学报, 2020, 37(1): 113-120.
- [44] 鲍小丹, 叶志隆, 马建华, 等. 鸟粪石法回收养猪废水中磷时pH对沉淀物组分的影响[J]. 环境科学, 2011, 32(9): 2598-2603.
- [45] 畅萧, 曾薇, 王保贵, 等. 从剩余污泥厌氧发酵上清液中以鸟粪石形式回收磷[J]. 环境科学, 2019, 40(9): 4169-4176.
- [46] 李爱秀, 翟中藏, 丁飞飞, 等. 鸟粪石沉淀法回收猪沼液氮磷工艺参数优化模拟研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(6): 1270-1276.
- [47] 李晋雅, 张顺, 戴荣海, 等. 鸟粪石结晶法回收磷中 Ca^{2+} 对产物沉淀特性的影响[J]. 环境工程, 2014, 32(2): 54-58.
- [48] 尚丽梅, 蒋俊, 俞书宏. 钙离子镁离子共存的纯无机环境中镁方解石介观晶体的形成及其生物学意义[J]. 中国材料科学, 2021, 64(4): 999-1006.
- [49] 秦玮, 于岩岩, 王峰. 模拟猪场沼液MAP法氮磷回收结晶产物分析[J]. 辽宁化工, 2018, 47(7): 597-600.
- [50] 倪誉晏, 栾绍玉. 通过某样品中硫酸根的多种测定方法探讨硫、硫酸以及硫酸根测定[J]. 山东化工, 2021, 50(17): 145-146.
- [51] 俞凌云, 卢艳青, 安胜波. 碳酸氢根和碳酸根检测方法的研究进展[J]. 西部皮革, 2010, 32(19): 48-52.
- [52] 陈瑶. 以鸟粪石形式从污水处理厂同时回收氨氮和磷的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2006.
- [53] 李建鹏, 陶进转, 陈冰. 蔗糖酶水解蔗糖的正交试验与SPSS分析[J]. 化学研究与应用, 2019, 31(10): 1807-1811.
- [54] NGATIMAN M, JAMI M S, BAKAR M, et al. Investigation of struvite crystals formed in palm oil mill effluent anaerobic digester[J]. Heliyon, 2021, 7(1): e05931.
- [55] YAN H, SHIH K. Effects of calcium and ferric ions on struvite precipitation: A new assessment based on quantitative X-ray diffraction analysis[J]. Water Research, 2016, 95(15): 310-318.
- [56] 卜凡, 谢丽, 陆斌, 等. 鸟粪石结晶法回收猪粪废水厌氧膜出水中磷的研究[J]. 环境工程, 2015, 33(8): 1-4.

- [57] ZHANG Z, LI B, BRIECHLE M, et al. Effect of acetic acid on struvite precipitation: An exploration of product purity, morphology and reaction kinetics using central composite design[J]. *Chemosphere*, 2021, 285: 131486.
- [58] LU X, SHIH K, LI X Y, et al. Accuracy and application of quantitative X-ray diffraction on the precipitation of struvite product[J]. *Water Research*, 2016, 90: 9-14.
- [59] MEIRA R, PAZ S, JAM C. XRD-Rietveld analysis as a tool for monitoring struvite analog precipitation from wastewater: P, Mg, N and K recovery for fertilizer production[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(6): 15202-15213.
- [60] 李超群, 林木兰, 林金清. 工艺条件对磷回收过程中鸟粪石沉淀颗粒粒径的影响[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(3): 936-940.
- (责任编辑: 曲娜)

Recovery of phosphorus from livestock wastewater using high salt drainage of farmland as an alternative magnesium source

SUN Tao, LI Fayong*, LIU Xiao, HU Xuefei, YOU Yongjun, ZHONG Mingyang, YANG Youming

College of Water Resources and Architectural Engineering, Tarim University, Alar 843300, China

*Corresponding author, E-mail: lisen8279@163.com

Abstract In order to solve the synergistic pollution problem of high concentration nitrogen and phosphorus in livestock wastewater and high salt concentration in farmland drainage in southern Xinjiang. In this paper, the recovery experiment of phosphorus from simulated livestock wastewater was conducted with high salt drainage from agricultural soil as magnesium source. The phosphorus recovery efficiency between high salt drainage and conventional magnesium source was compared, and the main factors affecting the phosphorus recovery efficiency were also discussed. The optimal reaction conditions for phosphorus recovery by high salt drainage were determined through orthogonal test. In comparison with MgCl_2 magnesium source, the maximum phosphorus recovery rate occurred at $\text{pH}=10$ by the high salt drainage, which was slightly higher than the reaction pH required by MgCl_2 magnesium source. L_3^4 orthogonal test combined with SPSS statistical analysis were conducted to study the effects of $\text{pH}(8, 9, 10, 11)$, Mg:P molar ratio(1.0, 1.5, 2.0, 2.5), and N:P molar ratio(1.0, 1.5, 2.0, 4.0) on phosphorus recovery by high salt drainage magnesium source. The optimum reaction conditions for phosphorus recovery were $\text{pH}=10$, $n(\text{Mg}):n(\text{P})=2.5$, $n(\text{N}):n(\text{P})=4$. HCO_3^- , and SO_4^{2-} in high salt drainage inhibited the phosphorus recovery, while Ca^{2+} promoted P recovery. XRD and SEM-EDS revealed that the precipitation products were mainly guanite and mixed with impurity minerals of apatite and clay. Overall, high salt drainage as a substitute for magnesium source has a good effect on phosphorus recovery, which provided a new strategy to solve the magnesium source problem of struvite precipitation method.

Keywords high salt drainage; struvite; magnesium source; phosphorus recovery; salt ions