

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.15.002

# 颗粒鸟粪石煅烧热分解及产物对污水脱氮效果研究

王湘徽<sup>1,2</sup>, 陈旭东<sup>1</sup>, 康静<sup>1</sup>, 陆茵<sup>3</sup>, 郑敏<sup>4</sup>, 汪诚文<sup>5</sup>,  
徐康宁<sup>1</sup>

(1. 北京林业大学环境科学与工程学院 水体污染源控制技术北京市重点实验室, 北京 100083; 2. 上海康恒环境修复有限公司, 上海 201703; 3. 北京国环清华环境工程设计研究院有限公司, 北京 100084; 4. 昆士兰大学 水管理高等研究中心, 澳大利亚; 5. 清华大学 环境学院, 北京 100084)

**摘要:** 针对传统鸟粪石沉淀法回收氨氮时药剂投加量大、成本高且沉淀产物固液分离困难的问题,研究了颗粒鸟粪石(粒径为2~2.36 mm)的煅烧热分解条件优化,并探讨了热分解产物对含氨氮污水的脱氮效果及作用机制。结果表明,增加煅烧温度、升温速率和恒温时间都有助于颗粒鸟粪石的热分解,但会导致无效磷含量增加和颗粒强度下降。煅烧热分解的最优条件:煅烧温度为150℃、升温速率为15℃/min、恒温时间为2 h,此时热分解的颗粒产率为58%、氨释放率为66%、无效磷含量为9.6%、颗粒强度为1.8 N。P/N(物质的量之比)和污水初始pH是影响热分解产物去除氨氮的主要因素,最佳P/N=3.5、pH=8.0,此时氨氮去除率约为72%。晶体性质分析结果表明,颗粒鸟粪石煅烧释放NH<sub>3</sub>后形成的MgHPO<sub>4</sub>通过再次形成鸟粪石沉淀能够有效去除污水中的氨氮。

**关键词:** 鸟粪石; 煅烧热分解; 氨氮回收; 脱氮

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)15-0008-07

## Calcination and Thermal Decomposition of Pellet Struvite and Effect of Its Product on Ammonia Removal from Wastewater

WANG Xiang-hui<sup>1,2</sup>, CHEN Xu-dong<sup>1</sup>, KANG Jing<sup>1</sup>, LU Yin<sup>3</sup>, ZHENG Min<sup>4</sup>,  
WANG Cheng-wen<sup>5</sup>, XU Kang-ning<sup>1</sup>

(1. Beijing Key Laboratory for Source Control Technology of Water Pollution, College of Environmental Science & Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;  
2. Shanghai SUS Restoration Co. Ltd., Shanghai 201703, China; 3. Beijing Guohuan Tsinghua Environmental Engineering Design & Research Institute Co. Ltd., Beijing 100084, China;  
4. Advanced Water Management Centre, The University of Queensland, Australia; 5. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** This paper investigated the optimization of calcination and thermal decomposition conditions of pellet struvite with sizes of 2–2.36 mm, explored the effect of thermal decomposition products on nitrogen removal efficiency of wastewater containing ammonia nitrogen, and discussed the mechanism, so as to solve the problems of large dosage, high cost and difficulty in precipitate-liquid

基金项目: 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室开放基金资助课题(19K09ESPCT)

通信作者: 徐康宁 E-mail: xukangning@bjfu.edu.cn

separation of the traditional struvite precipitation process for ammonia nitrogen recovery. Increasing calcination temperature, heating rate and constant temperature time all contributed to the thermal decomposition of pellet struvite, but led to the increase of unavailable phosphorus content and the decrease of particle strength. The optimal conditions of calcination and thermal decomposition were as follows: the calcination temperature was 150 °C, the heating rate was 15 °C/min, and the constant temperature time was 2 h. Under this condition, the particle yield of thermal decomposition products was 58%, the ammonia release rate was 66%, the unavailable phosphorus content was 9.6%, and the particle strength was 1.8 N. The molar ratio of P to N and the initial pH of wastewater were the main factors affecting the calcination and thermal decomposition products for ammonia nitrogen removal, the optimal conditions were P to N molar ratio of 3.5 and initial pH of 8.0, and the removal rate of ammonia nitrogen was approximately 72%. The analysis of crystal properties showed that the  $\text{MgHPO}_4$  formed after the release of  $\text{NH}_3$  in calcination of pellet struvite effectively removed ammonia nitrogen from wastewater by forming struvite precipitation again.

**Key words:** struvite; calcination and thermal decomposition; ammonia nitrogen recovery; nitrogen removal

含氨氮污水的处理对于控制水体富营养化具有重要意义。然而,氮也是农业生产中的重要肥料,在脱氮的同时实现氮回收是一种可持续的污水脱氮理念。鸟粪石( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , MAP)沉淀法可以在实现污水脱氮的同时回收氨氮,该沉淀反应中 Mg:N:P 的物质的量之比为 1:1:1,然而尿液废水、畜禽养殖废水、污泥厌氧消化液等高氨氮污水中氨氮物质的量通常远高于磷酸盐,为了实现氨氮的高效回收,需要投加大量的溶解性镁盐和磷酸盐,导致药剂成本很高<sup>[1-2]</sup>;与此同时,形成的鸟粪石沉淀物粒径通常小于 100  $\mu\text{m}$ ,需要压滤或离心等后续固液分离措施,这也会导致工艺成本增加<sup>[3]</sup>。

鸟粪石分解及其循环利用脱氮是一个很具有应用潜力的鸟粪石沉淀法去除氨氮的替代方法,该方法首先在污水中投加一定量镁盐形成鸟粪石沉淀,之后通过将鸟粪石分解,使晶体中的氮元素以  $\text{NH}_3$  的形式释放并被酸液吸收从而回收氨氮,而分解产物可以继续结合污水中的氨氮再次形成鸟粪石沉淀,通过这样循环分解-沉淀的方式可以持续去除污水中的氨氮,从而有效降低鸟粪石沉淀法去除氨氮的药剂投加成本<sup>[4]</sup>。然而,已有的鸟粪石分解及其循环利用脱氮技术中,大部分使用的是尺寸仅约 10~300  $\mu\text{m}$  的粉末鸟粪石以及粉末热解产物,尺寸过小不易于固液分离<sup>[4-5]</sup>,会增加该方法的工艺成本。前期研究中发现,将从流化床结晶器获得的

尺寸约 1~5 mm 的颗粒鸟粪石用于循环分解-沉淀除氨氮时<sup>[6]</sup>,与传统鸟粪石沉淀法相比,化学试剂投加量降低了 47%,重新形成的沉淀物体积因子降低了 87%,通过筛网简易工具即可实现固液分离,能够有效降低技术成本。但是,在上述颗粒鸟粪石的微波碱分解过程中,颗粒产物形态破碎较为严重,颗粒损失较大。鉴于此,笔者提出了利用煅烧干式热分解颗粒鸟粪石的方法以降低大颗粒的破碎率,基于小试以氨释放率为衡量指标探究了煅烧热分解的最佳条件,分析了产物对污水中氨氮的去除效果,并对热分解产物进行了表面性质和组成特征的分析,解析了过程作用机制,旨在为鸟粪石热解法用于含氨氮污水脱氮提供技术支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

实验所用颗粒鸟粪石为课题组中试流化床产物,粒径一般在 1~5 mm 之间,以约 2 mm 的颗粒居多<sup>[7]</sup>,为了减少颗粒尺寸对实验的影响,统一选用 2~2.36 mm 的颗粒鸟粪石作为煅烧对象,氨氮和磷酸盐的质量分数分别为 5.022%、13.94%。模拟污水使用氯化铵配制,氨氮浓度为 600 mg/L。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 煅烧热解最优条件实验

取 1 g 颗粒鸟粪石置于马福炉中进行煅烧热分解,对煅烧温度、升温速率及恒温时间进行单因素

实验以确定最佳热分解条件,具体操作方法如下:首先控制煅烧恒温时间为2 h、升温速率为10 °C/min,分别在100、150、200、300、400、500 °C下进行煅烧,确定最优煅烧温度;然后,在最优煅烧温度下,控制升温速率分别为5、10、15、20、25 °C/min,热分解2 h,确定最优升温速率;最后,在最优煅烧温度和升温速率下,控制煅烧恒温时间分别为0、2、4、6、8 h,确定最优恒温时间。最终将各热分解产物在35 °C下烘干24 h,称取0.2 g热分解产物溶解于10 mL、0.5 mol/L的稀硝酸中,定容至25 mL容量瓶,水样经0.45 μm滤头过滤后测定氨氮和磷的浓度,计算出热分解产物中氨氮的质量分数和氨释放率。

### 1.2.2 热分解产物对污水的脱氮效果实验

① 初始pH对氨氮去除效果的影响实验:分别将含氨氮污水初始pH调至7.0、8.0、9.0、10.0以及不调(pH=5.5),按照P/N=2(物质的量之比,下同)称量相应的最佳热分解产物于250 mL的锥形瓶中,加入10 mL含氨氮污水,在台式空气恒温摇床上以转速为100 r/min、25 °C下振荡,水样经0.45 μm滤头过滤后测定氨氮浓度。

② P/N对氨氮去除效果的影响实验。P/N是指最佳热分解产物中磷元素和污水中氮元素的物质的量之比。采用煅烧温度为150 °C、升温速率为15 °C/min条件下煅烧热分解2 h的产物,控制初始pH为8.0,按照P/N为1、2、2.5、3、3.5、4分别称量相应的最佳热分解产物于250 mL的锥形瓶中,加入10 mL、600 mg/L的含氨氮污水,在台式空气恒温摇床上以转速为100 r/min、25 °C下振荡,水样经0.45 μm滤头过滤后测定氨氮浓度。

### 1.3 计算方法

热分解产物的氨释放率 $X$ 的计算方法如下:

$$X = \frac{C_{N0} - C_{N1}}{C_{N1}} \quad (1)$$

式中: $C_{N0}$ 为热分解前颗粒鸟粪石中的氨氮质量,g; $C_{N1}$ 为热分解后颗粒产物中的氨氮质量,g。

颗粒鸟粪石煅烧热分解过程中会导致颗粒破碎,产生细晶粉末,而这部分热分解产物在用于污水脱氮时存在固液分离的问题,因此,煅烧产物颗粒产率仅考虑保持颗粒形状的产物而不计入粉末产物,颗粒产率 $Z$ 的计算方法如下:

$$Z = \frac{m_{\text{颗粒}}}{m_{\text{颗粒}} + m_{\text{粉末}}} \quad (2)$$

式中: $m_{\text{颗粒}}$ 、 $m_{\text{粉末}}$ 分别为热分解产物中的颗粒和粉末质量,g。

高温煅烧时,正磷酸盐会生成焦磷酸盐,而焦磷酸盐的溶解度很低,不能有效去除污水中的氨氮,属于无效磷,热分解产物中无效磷含量 $Y$ 的计算方法如下:

$$Y = 1 - \frac{C_{P1}}{C_{P0}} Z \quad (3)$$

式中: $C_{P0}$ 为热分解前颗粒鸟粪石中的磷酸盐含量,mg/g; $C_{P1}$ 为热分解后颗粒产物中的磷酸盐含量,mg/g。

投料比 $n$ (即P/N)是指热分解产物中磷酸盐与污水中氨氮的物质的量之比,计算方法如下:

$$n = \frac{n(\text{PO}_4^{3-} - \text{P})}{n(\text{NH}_4^+ - \text{N})} \quad (4)$$

式中: $n(\text{PO}_4^{3-} - \text{P})$ 为热分解产物中磷酸盐的物质的量; $n(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 为污水中氨氮的物质的量。

颗粒鸟粪石热分解产物对污水中氨氮的去除率 $W$ 的计算方法如下:

$$W = \frac{m_{N0} - m_{N1}}{m_{N0}} \quad (5)$$

式中: $m_{N0}$ 、 $m_{N1}$ 分别为热分解产物处理前和处理后污水中的氨氮质量,g。

### 1.4 分析项目与方法

使用标准检验筛筛选出2~2.36 mm的颗粒鸟粪石。颗粒鸟粪石的强度使用自动颗粒强度测定仪检测;氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定;磷酸盐采用钼锑抗分光光度法测定;pH采用便携式pH计测定;固体产物的元素组成和形貌特征采用场发射扫描电镜-能谱仪(SEM-EDS)和X射线衍射仪(XRD)进行分析,比表面积(BET)采用比表面积测定仪进行检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 颗粒鸟粪石煅烧条件的优化

#### 2.1.1 煅烧温度的优化

在不同煅烧温度下,颗粒鸟粪石的氨释放率、无效磷含量、产物颗粒产率和强度如图1所示。可以看出,颗粒鸟粪石的氨释放率随着温度的升高而增加,当温度为100 °C时,氨释放率为13%;当温度升至500 °C时,氨释放率增至98%。颗粒鸟粪石煅烧热分解释放氨,是由于 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在适宜的温度下加热可分解为 $\text{MgHPO}_4$ 和 $\text{NH}_3$ <sup>[8]</sup>。煅烧温度

的升高为颗粒鸟粪石的热分解提供了更适宜的环境,促进了热分解反应的进行,因此氨释放率随煅烧温度的升高而增加。

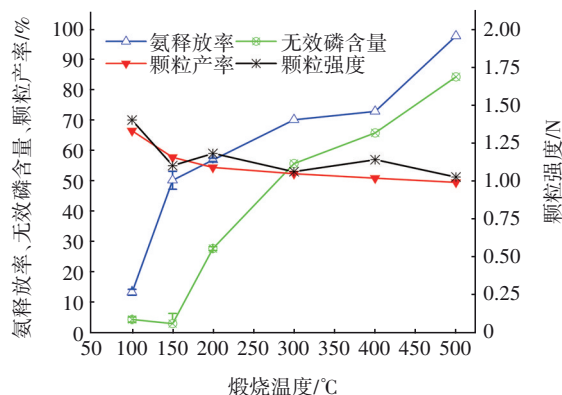


图1 不同温度下颗粒鸟粪石煅烧热分解的氨释放率、无效磷含量、产物颗粒产率和强度

Fig.1 Ammonia release rate, unavailable phosphorus content, product particle yield and strength of pellet struvite calcined at different temperatures

颗粒鸟粪石的无效磷含量整体上随着温度的升高而增加。当温度从100℃升至500℃时,无效磷含量从4%增至84%。这是因为升高温度促进了热分解反应的进行, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 可分解为 $\text{MgHPO}_4$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的混合物,并释放氨与水的混合蒸汽<sup>[9]</sup>。当温度>150℃时, $\text{MgHPO}_4$ 容易转化为 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,而 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的溶解度很低<sup>[9]</sup>,导致无效磷含量增加。因此应该通过控制煅烧温度尽量减少无效磷 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的产生。

与此同时,随着温度的升高,颗粒产率显著下降。当煅烧温度为100℃时,颗粒产率为66%,而当温度升到500℃时,颗粒产率降至约49%。煅烧热分解中 $\text{NH}_3$ 和结晶水的释放是产率下降的主要原因,理论上,鸟粪石完全热分解后,结晶水和氨全部损失,此时颗粒产率为49%,产率高于此数值即代表没有完全分解。当煅烧温度从100℃升至500℃时,颗粒产率从66%降至49%左右,表明随着温度的升高破碎情况加剧。

从图1还可以看出,经煅烧分解后的产物颗粒强度均降至2N以下,颗粒强度随煅烧温度的升高而下降,但均能维持在1N左右。当煅烧温度为100~150℃时,颗粒强度的下降趋势较为明显,而在150~500℃范围时变化较为平缓。这也是因为煅烧温度越高则颗粒结构破坏程度越大。综合考虑,确

定150℃为颗粒鸟粪石的最佳煅烧热分解温度。

## 2.1.2 煅烧升温速率的优化

在不同升温速率条件下,颗粒鸟粪石的氨释放率、无效磷含量、产物颗粒产率和强度如图2所示。随着升温速率的增加,颗粒鸟粪石的氨释放率呈增大趋势。当升温速率为5℃/min时,氨释放率为33%;而当升温速率增至25℃/min时,氨释放率升至76%。升温速率越高,达到煅烧热分解恒定温度所需的时间越短,颗粒鸟粪石热分解所产生的氨气离开颗粒鸟粪石的速率也越大。另外,无效磷含量整体上随着升温速率的升高而增加。当升温速率从5℃/min升至25℃/min时,无效磷含量从3.7%增至42%,这表明过高的升温速率会导致 $\text{MgHPO}_4$ 转化为 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,造成无效磷含量的增加。

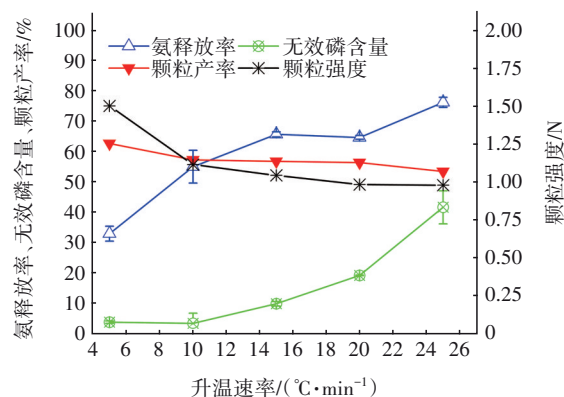


图2 不同升温速率下颗粒鸟粪石煅烧热分解的氨释放率、无效磷含量、产物颗粒产率和强度

Fig.2 Ammonia release rate, unavailable phosphorus content, product particle yield and strength of pellet struvite calcined at different heating rates

同时,随着升温速率的增加,颗粒产率呈下降趋势。当升温速率低于15℃/min时,颗粒产率可达到57%以上;而当升温速率增至25℃/min时,颗粒产率降至53%。这可能是因为温度变化速率过快,会导致结晶水和氨的瞬间释放,对颗粒结构造成影响,使其较易破碎。另外,随着升温速率的增加,颗粒强度整体也呈下降趋势,当升温速率从5℃/min增至25℃/min时,颗粒强度从1.5N降至1N左右,原因同上。综合考虑,最佳升温速率为15℃/min。

## 2.1.3 煅烧恒温时间的优化

不同煅烧恒温时间条件下,颗粒鸟粪石的氨释放率、无效磷含量、产物颗粒产率和强度如图3所示。随着恒温时间的增加,氨释放率先升高而后趋

于稳定,当恒温时间为0 h时,氨释放率为41%;当恒温时间增至2~8 h时,氨释放率基本维持在60%左右。另外,当恒温时间为0 h时,无效磷含量仅为3.3%;当恒温时间增至2~6 h时,无效磷含量维持在10%左右;当恒温时间增至8 h时,无效磷含量升至16%。恒温时间超过2 h后,颗粒鸟粪石的氨释放率基本不变,是因为继续煅烧无法触及鸟粪石固体内部结构,内部结构还能保持一定的原始颗粒鸟粪石状态<sup>[9]</sup>。

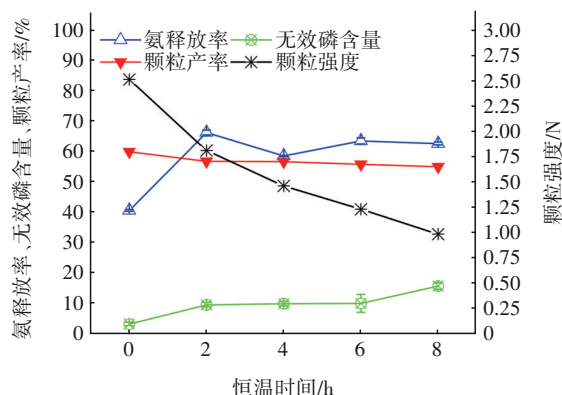


图3 不同恒温时间下颗粒鸟粪石煅烧热分解的氨释放率、无效磷含量、产物颗粒产率和强度

Fig.3 Ammonia release rate, unavailable phosphorus content, product particle yield and strength of pellet struvite calcined at different holding time

颗粒产率随煅烧恒温时间的增长而呈下降趋势。当恒温时间为0 h时,颗粒产率在60%左右,说明前期升温过程已经对颗粒鸟粪石造成了一定程度的破坏。随着恒温时间的延长,颗粒产率下降较为缓慢,当恒温时间达到8 h时,颗粒产率仅下降5%,仍能维持在55%左右,说明恒温时间对颗粒产率的影响较小,颗粒的破碎主要来自于前期升温过程。另外,随恒温时间的增加,颗粒强度也呈下降趋势。当恒温时间为0 h时,颗粒强度为2.5 N,而热分解前的颗粒强度为9 N,说明在前期升温过程中颗粒强度就已经大幅下降。当恒温时间从0 h延长到8 h时,由于继续煅烧无法触及鸟粪石固体内部结构<sup>[9]</sup>,颗粒强度仅下降了1.5 N左右。因此继续恒温对鸟粪石的强度影响也不大,故选择煅烧热分解恒温时间为2 h即可。

## 2.2 鸟粪石煅烧产物对污水的脱氮效果

### 2.2.1 pH对氨氮去除率的影响

在不同初始pH条件下,考察颗粒鸟粪石热分

解产物对污水中氨氮的去除效果。结果显示,当初始pH从5.5升至7时,氨氮去除率无明显变化,基本维持在49%左右;当初始pH从7升至8和9时,氨氮去除率分别升至57%和55%左右;当初始pH继续升至10时,氨氮去除率降至31%。这主要是因为pH会影响反应体系中磷酸根的存在形式和鸟粪石的溶解度。在pH为5~7的条件下, $\text{PO}_4^{3-}$ 主要以 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 和 $\text{HPO}_4^{2-}$ 的形式存在,并且 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 的分布系数大于 $\text{HPO}_4^{2-}$ ,导致此时反应体系中的 $\text{NH}_4^+$ 难以与 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 结合生成鸟粪石沉淀,故此阶段的氨氮去除率变化不明显<sup>[10]</sup>。由鸟粪石的反应机理可知,鸟粪石沉淀一般在弱碱性条件下容易生成。当pH升至8时, $\text{PO}_4^{3-}$ 主要以 $\text{HPO}_4^{2-}$ 的形式存在,此时有利于鸟粪石沉淀的生成,故氨氮去除率升高。而当pH由8继续升至10时,氨氮去除率降低,主要是因为随着pH的升高,鸟粪石的溶解度会急剧下降<sup>[10]</sup>。同时,随着 $\text{PO}_4^{3-}$ 的水解,水中有效离子的溶度积 $K_1$ 增大。当 $K_1 > K_{sp}$ 时,水中开始有鸟粪石沉淀析出。而当pH过高(如pH>9)时,会生成 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 或者 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀,这就会导致水中的鸟粪石有效离子溶度积 $K_1$ 降低,不利于鸟粪石沉淀的生成<sup>[8,11]</sup>。综合考虑,确定最佳初始pH为8。

### 2.2.2 P/N对氨氮去除率的影响

在不同P/N条件下,考察颗粒鸟粪石热分解产物对污水中氨氮的去除效果。结果表明,随着P/N值的增大,氨氮去除率先上升后下降,当P/N=3.5时,氨氮去除率最大,达到72%;而当P/N=1时,氨氮去除率仅为35%;当P/N=4时,氨氮去除率为67%。理论上 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{NH}_4^+$ 的物质的量之比为1:1,但是由于热分解产物呈颗粒状态,颗粒内部的磷酸盐难以和氨氮发生反应,故实际投料比应大于1:1。随着投料比的增加,氨氮去除率升高。但有研究表明,投加过量的鸟粪石热分解产物会使溶液中的残余磷量增加,同时氨氮去除率略有下降<sup>[12-13]</sup>。综合考虑,确定最优投料比P/N为3.5。在相同的热分解温度和时间下,粉末鸟粪石热分解产物对氨氮的去除率约为60%<sup>[12-13]</sup>,相比之下颗粒鸟粪石的热分解产物对氨氮的去除率更高。

### 2.3 颗粒鸟粪石煅烧产物的脱氮作用机制分析

颗粒鸟粪石煅烧热分解前后的扫描电镜图像如图4所示。煅烧热分解前的颗粒鸟粪石具有很好的颗粒形态,表面紧致光滑且没有缝隙[见图4

(a)],而在煅烧温度为150℃、升温速率为15℃/min条件下热分解2h获得的颗粒产物虽然基本能够保持完整的球状[见图4(b)],但与热分解前的颗粒鸟粪石[见图4(c)]相比,颗粒表面形态有较大的变化[见图4(d)],热分解产物表面不平整、结构松散,这是鸟粪石热分解的结果。

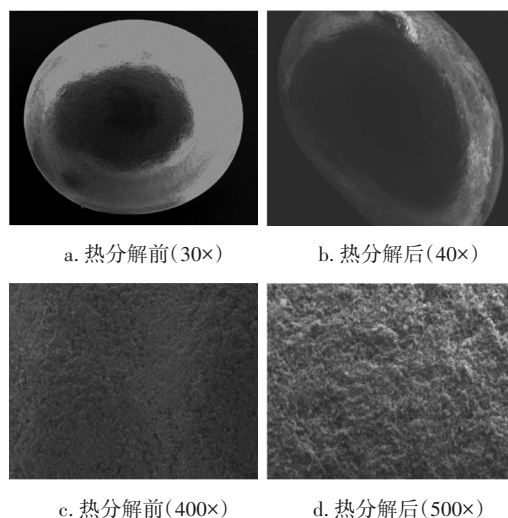


图4 颗粒鸟粪石热分解前后的SEM图像

Fig.4 SEM images of pellet struvite before and after calcination

颗粒鸟粪石热分解前后的EDS元素分析结果见图5。可知,煅烧热分解前后的颗粒鸟粪石元素组成主要为P、Mg、O,其中P、Mg元素含量基本相等,O元素含量较高。颗粒鸟粪石经煅烧热分解后,其平均孔半径从2.68 nm升高至5.28 nm,比表面积由158.6 m<sup>2</sup>/g降低到101.1 m<sup>2</sup>/g,这可能是因为热分解导致颗粒鸟粪石中的氮和结晶水以NH<sub>3</sub>或者水蒸气的形式挥发,破坏了原有的孔隙结构,使其孔半径增大,从而导致比表面积降低。

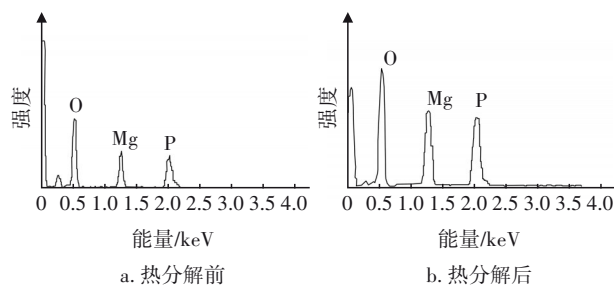


图5 颗粒鸟粪石热分解前后的能谱分析元素组成

Fig.5 EDS elemental composition of pellet struvite before and after calcination

热分解产物以及去除污水中氨氮后的固体沉淀物的XRD衍射图谱见图6。与鸟粪石晶体的标准

卡片相比,颗粒鸟粪石煅烧热分解产物的XRD图谱基线较高,不再含有显著的鸟粪石晶体衍射峰,说明主要成分为非晶态化合物<sup>[14]</sup>。在适宜的温度条件下,鸟粪石煅烧释放氨和水蒸气,其主要成分是MgHPO<sub>4</sub><sup>[9]</sup>。而MgHPO<sub>4</sub>可与污水中的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>发生反应重新生成鸟粪石,从而实现污水中氨氮的去除。去除氨氮后的固体沉淀物的XRD图谱与鸟粪石标准卡片相比,有明显的鸟粪石晶体特征峰,说明其主要成分是鸟粪石。将颗粒鸟粪石热分解产物用于去除污水中的氨氮后,生成的固体沉淀物的平均孔半径由热分解产物的5.28 nm降至3.01 nm,比表面积由101.1 m<sup>2</sup>/g升至199.3 m<sup>2</sup>/g,与原始颗粒鸟粪石的平均孔半径和比表面积相近,这是因为热分解产物与污水中的氨氮形成结晶,结晶黏附于颗粒表面,造成孔径减小、比表面积增大。

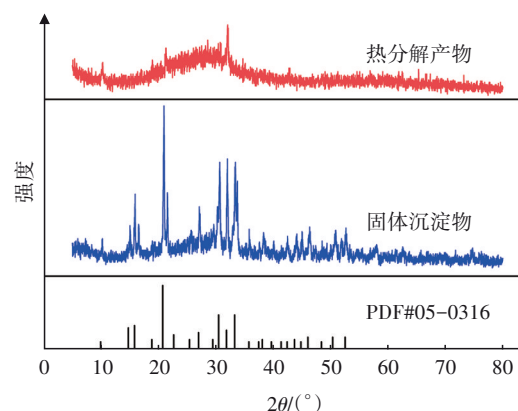


图6 颗粒鸟粪石热分解产物和固体沉淀物的XRD图谱

Fig.6 XRD spectra of calcination products of pellet struvite and solid precipitates reformed

### 3 结论

① 增加煅烧温度、升温速率和恒温时间均可以促进颗粒鸟粪石的氨释放,但相应的热分解产物颗粒强度逐渐下降,颗粒产率降低,且无效磷含量也逐渐升高。因此,在考虑颗粒热分解性能的基础上,本着节约成本、降低药剂用量的原则,确定颗粒鸟粪石煅烧热分解的最佳条件如下:煅烧温度为150℃、升温速率为15℃/min、恒温时间为2h,此时获得的颗粒强度为1.8 N、氨释放率为66%。

② 将热分解产物用于去除污水中的氨氮时,适当升高初始pH可以提高氨氮去除率。同时,投料比P/N也是非常重要的影响因素,当P/N为3.5时可以获得较高的氨氮去除率,达到72%(初始pH为8)。利用颗粒鸟粪石煅烧热分解产物处理含氨氮

污水时,不需要投加镁源就可以再次形成鸟粪石沉淀,该方法可以有效去除污水中的氨氮且能基本维持颗粒结构,既能有效控制药剂成本也能解决不易固液分离的问题。

#### 参考文献:

- [1] LAHR R H, GOETSCH H E, HAIG S J, *et al.* Urine bacterial community convergence through fertilizer production: storage, pasteurization, and struvite precipitation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(21): 11619–11626.
- [2] VANOTTI M B, DUBE P J, SZOGI A A, *et al.* Recovery of ammonia and phosphate minerals from swine wastewater using gas-permeable membranes [J]. *Water Research*, 2017, 112: 137–146.
- [3] LI B, BOIARKINA I, YU W, *et al.* Phosphorous recovery through struvite crystallization: challenges for future design [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 648: 1244–1256.
- [4] HUANG H M, ZHANG P, XIAO J, *et al.* Repeatedly using the decomposition product of struvite by ultrasound stripping to remove ammonia nitrogen from landfill leachate [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 38: 622–628.
- [5] HUANG H M, LIU J H, XU C L, *et al.* Recycling struvite pyrolysate obtained at negative pressure for ammonia nitrogen removal from landfill leachate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 284: 1204–1211.
- [6] CHEN S H, YANG Y T, ZHENG M, *et al.* Thermal decomposition of struvite pellet by microwave radiation and recycling of its product to remove ammonium and phosphate from urine [J]. *Environmental Research*, 2020, 188: 109774.
- [7] XU K N, GE L, WANG C W. Effect of upflow velocity on the performance of a fluidized bed reactor to remove phosphate from simulated swine wastewater [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2019, 140: 78–83.
- [8] SUGIYAMA S, MASAHIKO Y, HISAAKI I, *et al.* Removal of aqueous ammonium with magnesium phosphates obtained from the ammonium-elimination of magnesium ammonium phosphate[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 292(1): 133–138.
- [9] 曾庆玲, 王露, 沈春花, 等. 鸟粪石循环利用处理高氨氮废水的热解行为[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(7): 2541–2546.
- ZENG Qingling, WANG Lu, SHEN Chunhua, *et al.* Thermal decomposition behavior of struvite in recycling treatment of high ammonia-nitrogen wastewater [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(7): 2541–2546 (in Chinese).
- [10] 林明. 鸟粪石沉淀法去除和回收废水中氨氮和磷的实验研究[D]. 广州:暨南大学, 2012.
- LIN Ming. Experimental Research on Removal and Recovery of Ammonia Nitrogen and Phosphorus from Wastewater by Struvite Precipitation Method [D]. Guangzhou: Jinan University, 2012(in Chinese).
- [11] XU K N, LI J Y, ZHENG M, *et al.* The precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate for P and K recovery from synthetic urine [J]. *Water Research*, 2015, 80: 71–79.
- [12] CHEN Y Q, TANG J J, LI W L, *et al.* Thermal decomposition of magnesium ammonium phosphate and adsorption properties of its pyrolysis products toward ammonia nitrogen[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(2): 497–503.
- [13] 武奇. 磷酸氨镁结晶的热解及循环用于处理氨氮废水的实验研究[D]. 苏州:苏州科技学院, 2009.
- WU Qi. Study on Ammonium Wastewater Treatment by the Pyrogenation and Recycle of Magnesium-ammonium-phosphate[D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2009(in Chinese).
- [14] XU K N, WANG C W, LIU H Y, *et al.* Simultaneous removal of phosphorus and potassium from synthetic urine through the precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate [J]. *Chemosphere*, 2011, 84(2): 207–212.

作者简介:王湘徽(1983–),男,湖南长沙人,硕士,高级工程师,研究方向为场地修复和污染控制。

E-mail:wangxh@sse.com.cn

收稿日期:2021-05-20

修回日期:2021-11-02

(编辑:刘贵春)