

# 磷酸铵镁的超声/吹脱协同分解及循环利用研究

吴成强<sup>1</sup>, 陈越平<sup>1</sup>, 张爱国<sup>1</sup>, 吕文洲<sup>2</sup>, 池焕明<sup>3</sup>, 张捷<sup>3</sup>

(1. 浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310032; 2. 宁波大学 建筑工程与环境学院, 浙江 宁波 315211; 3. 绍兴市曹娥江引水工程管理处, 浙江 绍兴 312050)

**摘要:** 采用超声/吹脱协同分解磷酸铵镁(MAP), 并将其循环利用处理模拟含氨废水, 初步探讨了 MAP 分解反应条件及其循环利用效率。试验结果表明, 超声/吹脱能够协同分解 MAP, 对 MAP 混合液中氨氮的去除率高达 96.24%。在 MAP 分解过程中, 氨氮易从固相转移到液相, 而后再从液相转移到气相是整个分解过程的关键步骤。MAP 经超声/吹脱协同分解后可以循环利用 7 次以上, 但随着循环次数的增加, MAP 循环利用效率降低, 其中  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  无法充分参与反应是循环利用效率降低的主要原因。

**关键词:** 磷酸铵镁; 超声波; 吹脱; 循环利用; 含氨废水

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)03-0058-04

## Decomposition of Magnesium Ammonium Phosphate by Combination of Ultrasound and Air-stripping and Its Recycling

WU Cheng-qiang<sup>1</sup>, CHEN Yue-ping<sup>1</sup>, ZHANG Ai-guo<sup>1</sup>, LYU Wen-zhou<sup>2</sup>,  
CHI Huan-ming<sup>3</sup>, ZHANG Jie<sup>3</sup>

(1. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China;  
2. College of Construction Engineering and Environment, Ningbo University, Ningbo 315211, China;  
3. Shaoxing Cao'e River Diversion Project Management Office, Shaoxing 312050, China)

**Abstract:** Magnesium ammonium phosphate (MAP) was decomposed by the combination of ultrasound and air-stripping and reused to treat wastewater containing ammonia nitrogen. Reaction conditions of MAP decomposition and its recycling rate were discussed. The results showed that ultrasound and air-stripping presented synergistic effect, and the removal rate of ammonia nitrogen in MAP mixture achieved 96.24%. The ammonia nitrogen in MAP could easily be transferred from solid phase to liquid phase and it is a critical step for it to transfer to gas phase. MAP was decomposed and recycled at least for 7 times. However, the recycling rate of MAP decreased with the increase of recycling times, which was mainly owing to the incomplete reaction of  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

**Key words:** magnesium ammonium phosphate; ultrasound; air-stripping; recycling; wastewater containing ammonia nitrogen

基金项目: 北京市科技计划项目(Z151100001415008); 浙江工业大学“环境科学与工程重中之重学科”2013 年开放基金资助项目(ESE20130105)

吹脱法在高 pH 值(一般大于 11)条件下能快速将废水中的氨氮转移到空气中,一直为工程上处理高浓度含氨废水所采用,但高用量的碱和酸以及高气水比导致其处理成本居高不下<sup>[1,2]</sup>。采用磷酸铵镁(MAP)化学沉淀法处理高浓度含氨废水,具有 pH 值要求不高(8.5~9)、动力能耗低、反应快速高效的特点,但所用磷酸盐和镁盐药剂费用昂贵,限制了其在实际生产中的使用<sup>[3]</sup>。为降低 MAP 法的药剂成本,MAP 中磷酸根和镁离子的循环利用得到关注,其中高温热解法能有效分解 MAP 并回收热解残留物用于处理含氨废水<sup>[3~5]</sup>。但热解法操作复杂,不利于实际废水处理,因此实际应用案例极少。

超声波具有空化效应,能促进气液传质,超声与吹脱具有良好的协同效应,当吹脱与超声联合处理含氨废水时,可明显提高氨氮去除率<sup>[6,7]</sup>。鉴于此,笔者拟采用超声和吹脱法在高 pH 值条件下联合处理 MAP 沉淀混合液,以分解 MAP 并回收其中的镁和磷,再将其循环利用处理含氨废水。相比于超声/吹脱法直接处理含氨废水,该法效率更高,气液比更小(超声/吹脱法处理含氨废水的最佳气液比为 2 000:1<sup>[8]</sup>);MAP 分解后残留的碱可进一步用于调节含氨废水的 pH 值,省去了直接吹脱处理后再中和的步骤;同时该法可实现氨氮废水处理 and MAP 分解在同一个反应器中进行,避免物料的转移,操作简便。笔者通过考察反应条件对 MAP 分解效率、氨氮去除率和 MAP 循环利用效率的影响,初步探讨了该法的可行性,为其实际应用进行了有益探索。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 试验装置

试验装置见图 1,自制 250 mL 玻璃反应器,顶部采用橡皮塞密封,超声波探头、pH 计、加碱分液漏斗均通过橡皮塞伸入到反应器内,反应器夹套通水控制反应温度。MAP 分解释放出的氨气经两级稀硫酸吸收瓶吸收。试验用超声波装置为超声波细胞粉碎机,输入功率为 250 W,频率为 40 kHz。

首先制备 MAP 晶体,取人工配制的 500 mL、氨氮浓度为 500 mg/L 的模拟含氨废水,与  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、无水  $\text{MgSO}_4$  在室温下进行搅拌反应,控制 Mg、P、N 的物质的量之比为 1.1:1.1:1, pH 值为 8.5~9,反应 45 min 后静置沉淀 1 h,倒出 300 mL 上清液,剩余 200 mL 的 MAP 混合液进行分解试验。MAP 分解反应过程中,通过分液漏斗滴加碱来控制

体系的 pH 值。试验结束后,分别测定液相、固相以及吸收液中的氨氮。

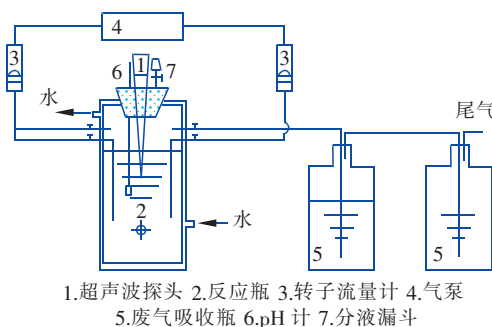


图 1 MAP 分解试验装置

Fig. 1 Diagram of MAP decomposition

MAP 循环利用试验:MAP 混合液经超声/吹脱协同处理后,再直接用于处理氨氮浓度为 500 mg/L 的含氨废水,控制 pH 值为 8.5~8.8,常温。

### 1.2 分析项目与方法

pH 值采用酸度计测定;氨氮采用水杨酸-次氯酸钠法测定;MAP 沉淀物在 40 °C 下烘干 48 h 后,采用 X 射线衍射仪进行 XRD 分析。

分解 MAP 的过程中,对 MAP 混合液中氨氮的去除率计算方法如下:

$$\eta = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, $C_0$  和  $C_t$  分别为试验初始和  $t$  时刻后 MAP 混合液的氨氮浓度(液相与固相之和)。

分解 MAP 的过程中,MAP 晶体中氨氮的溶出率计算方法如下:

$$\gamma = [(\rho_0 - \rho_t) / \rho_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中, $\rho_0$  和  $\rho_t$  分别为试验初始和  $t$  时刻后 MAP 晶体中的氨氮含量。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 pH 值对 MAP 分解的影响

MAP 分解过程中,氨氮首先从固相转移到液相,然后再从液相转移到气相。因此有必要了解超声/吹脱处理过程中,MAP 中氨氮的转移途径及转移效率,分别通过 MAP 晶体中氨氮溶出率和 MAP 混合液中氨氮去除率进行评价。

控制 MAP 分解试验的温度为  $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、反应时间为 60 min、吹脱空气量为 200 L/h,考察不同 pH 值条件下 MAP 晶体中氨氮的溶出率,结果见图 2。可知,单独超声、吹脱均对 MAP 中氨氮的溶出有贡献,氨氮溶出率随着 pH 值的升高而增大;当超声和吹脱两者联合作用时,两者发挥出了较强的协同作

用,氨氮溶出率大幅度升高。在高 pH 值下,MAP 中的氨氮易与氢氧根反应生成游离氨,同时游离氨也会电离生成铵离子,镁更易与氢氧根反应生成氢氧化镁沉淀<sup>[8]</sup>,MAP 分解过程如下:

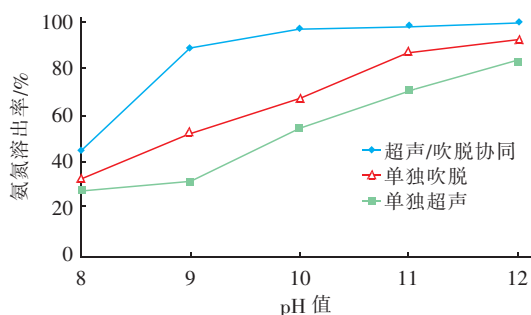
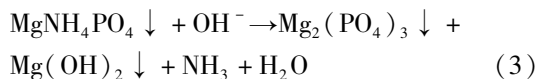


图2 pH 值对 MAP 晶体中氨氮溶出率的影响

Fig. 2 Effect of pH on ammonia dissolution from MAP

当超声、吹脱将液相中的氨氮转移到空气中时,会促进 MAP 的电离过程。尤其是超声波的机械粉碎作用,使 MAP 颗粒变得更细小,可进一步促进 MAP 中氨氮的溶出。

通过检测 MAP 混合液(包括固相和液相)中总氨氮含量的变化,进一步考察 pH 值对 MAP 混合液中氨氮去除效率的影响,结果见图 3。

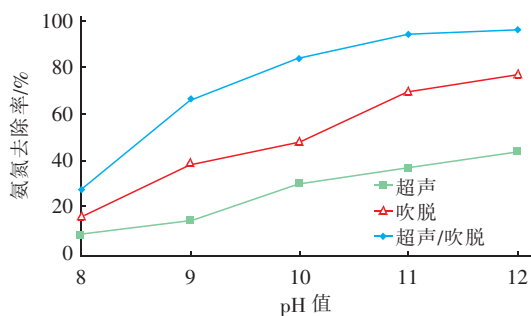


图3 pH 值对 MAP 混合液中氨氮去除率的影响

Fig. 3 Effect of pH on ammonia removal from MAP mixture

由图 3 可知,pH 值对 MAP 混合液中氨氮去除率的影响规律与对 MAP 晶体中氨氮溶出率的影响规律一致,但氨氮溶出率明显高于氨氮去除率。当超声/吹脱联合作用,pH 值为 10 时,MAP 晶体中氨氮的溶出率为 97.27%,而 MAP 混合液中氨氮的去除率为 84.59%。对超声/吹脱协同分解 MAP 过程而言,MAP 晶体中的氨氮较易转移到液相,而再由液相转移到气相是整个分解过程的关键步骤。

## 2.2 温度对 MAP 分解的影响

在 pH 值为 11、反应时间为 60 min、超声功率为 200 W、吹脱空气量为 200 L/h 的条件下,考察温度对 MAP 混合液中氨氮去除率的影响,结果见图 4。

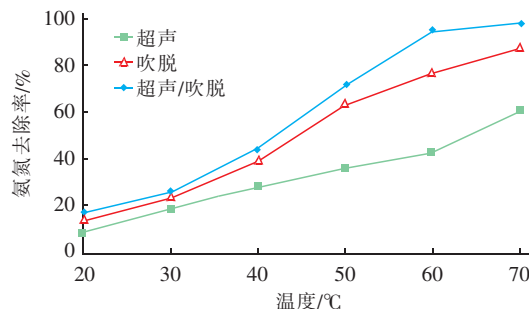


图4 温度对 MAP 混合液中氨氮去除率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on ammonia removal from MAP mixture

由图 4 可以看出,温度对超声、吹脱的影响机制明显不同,当温度低于 40 °C 时,超声和吹脱分别作用下,氨氮去除率差别不大,当温度进一步上升后,两者的氨氮去除率差别明显增大。这表明,高温对强化传质过程影响更大,从而更有利于吹脱作用。当两者联合作用时,较低温度下,超声波对吹脱的强化协同作用较弱;当温度高于 50 °C 后,两者协同作用明显增强。升高温度可以提高固相电离和气流传质速率,有利于吹脱过程;而温度对超声波空化作用的影响不显著,氨氮去除率升高幅度较小。

## 2.3 吹脱空气量对 MAP 分解的影响

在 pH 值为 11、反应时间为 60 min、温度为 (60 ± 1) °C、超声功率为 200 W 的条件下,控制吹脱空气量分别为 50、100、150、200 L/h,考察吹脱空气量对 MAP 混合液中氨氮去除率的影响。结果表明,氨氮去除率随着吹脱空气量的增加而升高,当吹脱空气量为 150 L/h 时,氨氮去除率达到了 96.24%,继续提高吹脱空气量,氨氮去除率变化不大。在超声/吹脱联合作用体系中,吹脱在去除 MAP 混合液的氨氮中起主要作用,而超声波通过粉碎 MAP 颗粒、强化传质来促进体系中氨氮的吹脱去除过程。

## 2.4 MAP 循环利用效率

超声/吹脱联合处理 MAP 混合液,反应条件如下:pH 值=11、时间为 60 min、超声功率为 200 W、吹脱空气量为 150 L/h、反应温度为 (60 ± 1) °C,将分解后的 MAP 循环利用处理含氨废水,结果见图 5。当 pH 值为 9 时,与 MAP 化学沉淀法(氨氮去除

率为98.9%)相比,分解后的MAP处理含氨废水的效率随着循环利用次数的增加而降低,循环使用7次后,氨氮去除率下降到72.78%。MAP分解后的残留物去除氨氮的效率逐渐降低,说明MAP残留物中参与反应的有效成分发生了变化。

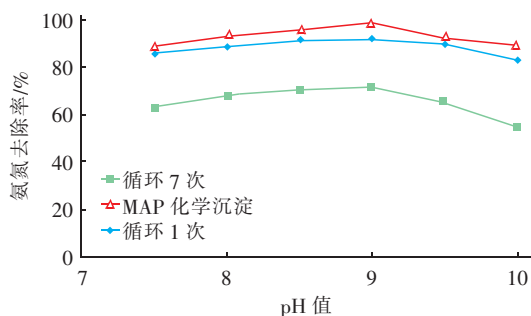


图5 MAP 循环利用效率

Fig. 5 MAP recycling efficiency

## 2.5 MAP 分解残留物分析

对比第1次循环沉淀物和第7次循环沉淀物的XRD射线衍射图谱发现,循环反应后沉淀物的主要成分仍然为 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,但是出峰强度不同,表明沉淀物中MAP的含量和结晶程度发生了变化。根据沉淀物X射线衍射图谱和国际衍射数据中心提供的衍射数据集的比较分析,以及氨氮去除机理分析,第1次循环和第7次循环的沉淀物中出现了少量 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,该组分没有参与去除氨氮的反应,而第7次循环利用后的沉淀产物中该组分含量进一步提高。因此,可以预测 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 含量的增加和结晶程度的变化是导致MAP循环利用效率降低的主要原因。另一方面,多次循环使用后,少量镁、磷溶解在上清液中导致MAP残留物中磷和镁的损失,也会导致MAP循环利用效率的降低<sup>[5]</sup>。

## 3 结论

① 超声/吹脱能够协同分解MAP,对MAP混合液中氨氮的去除率可达到96.24%。试验条件下的最佳反应参数如下:pH值=11,时间为60 min,超声功率为200 W,吹脱空气量为150 L/h,反应温度为 $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

② 在超声/吹脱协同分解MAP的过程中,MAP晶体中的氨氮较容易转移到液相,而液相中的游离氨转移到气相是整个分解过程的关键步骤。

③ MAP经超声/吹脱协同分解后可以被循环利用7次以上,但是随着循环利用次数的增加,MAP

循环利用效率降低,其中 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 无法充分参与反应是循环利用效率降低的原因。

## 参考文献:

- [1] Zhang L, Lee Y W, Jahng D. Ammonia stripping for enhanced bioremediation of piggery wastewater [J]. J Hazard Mater, 2012, 199/200: 36-42.
- [2] 李瑞华, 韦朝海, 吴超飞, 等. 吹脱法预处理焦化废水中氨氮的条件试验与工程应用[J]. 环境工程, 2007, 25(3): 38-40.
- [3] 晏波, 胡成生, 朱凡, 等. 磷酸铵镁沉淀法去除 $\text{NH}_3-\text{N}$ 的影响因素及应用研究[J]. 环境化学, 2005, 24(6): 685-689.
- [4] Bhuiyan M I, Mavrinic D S, Koch F A. Thermal decomposition of struvite and its phase transition [J]. Chemosphere, 2008, 70(8): 1347-1356.
- [5] He S, Zhang Y, Yang M, et al. Repeated use of MAP decomposition residues for the removal of high ammonium concentration from landfill leachate [J]. Chemosphere, 2007, 66(11): 2233-2238.
- [6] Matouq A D, Al-Anber Z A. The application of high frequency ultrasound waves to remove ammonia from simulated industrial wastewater [J]. Ultrason Sonochem, 2007, 14(3): 393-397.
- [7] Wang S, Wu X, Wang Y, et al. Removal of organic matter and ammonia nitrogen from landfill leachate by ultrasound [J]. Ultrason Sonochem, 2008, 15(6): 933-937.
- [8] 吴成强, 张爱国, 陈效, 等. 超声波强化空气脱氨的机理研究[J]. 浙江工业大学学报, 2013, 41(5): 486-489.



作者简介:吴成强(1972-),男,湖南岳阳人,博士,副教授,研究方向为水污染控制。

E-mail: wucq@zjut.edu.cn

收稿日期:2016-07-05