

磷酸铵镁法处理含氮磷废水研究进展

姚 涛, 蔡伟民, 李龙海

(上海交通大学 环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘 要: 叙述了磷酸铵镁在废水中的形成机理及其在废水处理中的应用现状。在废水处理中利用镁盐作沉淀剂可以同时去除废水中的氮和磷, 该方法去除率高、反应速度快、污泥体积小, 同时还可回收磷酸铵镁, 具有一定的应用前景。

关键词: 磷酸铵镁; 化学沉淀; 条件溶度积; 废水处理

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2005)02-0031-03

Progress in the Study of Magnesium Ammonium Phosphate Process for Nitrogen- and Phosphorus-containing Wastewater

YAO Tao, CAI Wei-min, LI Long-hai

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The mechanism on the formation of magnesium ammonium phosphate (MAP) in wastewater and its application in wastewater treatment were discussed. Use of magnesium salt as settling agent was able to remove simultaneously the nitrogen and phosphorus from wastewater. The technology was characterized by high removal efficiency, rapid reaction rate, and small sludge volume, with recovery of MAP. The process has some prospect in application.

Key words: magnesium ammonium phosphate; chemical precipitation; conditional solubility product; wastewater treatment

磷酸铵镁($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)俗称鸟粪石, 英文名称 struvite(magnesium ammonium phosphate), 简称 MAP。废水处理中的磷酸铵镁(MAP)法就是将 Mg^{2+} 加入到含有磷酸盐和氨氮的污水中反应生成难溶的磷酸铵镁沉淀, 从而去除污水中的磷酸盐和氨氮。

与传统活性污泥法相比, 该方法可以减少 49% 的污泥体积^[1]。磷酸铵镁不仅在化工、医药和建筑领域有广泛的应用, 更是一种高效的缓释肥料, 通过缓慢地释放养分极大限度地减少肥料中氮、磷进入附近水体, 防止富营养化的发生。将废水中大量磷酸盐转化生成磷酸铵镁已经引起很多水处理专家的兴趣。

1 水中磷酸铵镁形成机理

1.1 磷酸铵镁溶解度

磷酸铵镁是一种非常复杂的晶体化合物。水中 pH 值的变化对其生成反应有很大影响, 随 pH 值的变化, 水中的 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} 浓度不断变化, 当这三种离子的活度积超过了磷酸铵镁的溶度积常数 (K_{sp}) 时, 溶液过饱和然后发生沉淀。这三种离子的活度取决于体系的 pH 值和溶液中可溶的 Mg、N 和磷酸盐的浓度。另外, 离子强度、温度以及水中的杂质都会对上述三种离子的活度产生影响, 进而影响磷酸铵镁的沉淀。到目前为止, 已经有许多人通过试验和化学平衡计算得出磷酸铵镁的溶度积常数 ($3.89 \times 10^{-10} \sim 7.08 \times 10^{-14}$)^[2]。

1.2 磷酸铵镁条件溶度积

磷酸铵镁的溶解性并不是由它的溶度积常数单独控制,Adnan 等^[3]对比了磷酸铵镁在纯水和污泥消化液中的溶解情况,发现磷酸铵镁在消化液中更容易溶解。为了在工程上准确预测磷酸铵镁的溶解性,Stumm 等引用了条件溶度积(P_s)的概念,即只是在给定的试验条件下(例如在一定 pH 值下)才可适用的平衡常数。磷酸铵镁的 P_s 可以定义为:

$$P_s = Mg_T \times N_T \times P_T \quad (1)$$

式中 Mg_T ——可溶性金属 Mg 离子的总浓度

N_T 、 P_T ——分别是 N 和 P 的总浓度

$$Mg_T = [Mg^{2+}] + [MgOH^+] + [MgPO_4^-] + [MgHPO_4] + [MgH_2PO_4^+] \quad (2)$$

$$N_T = [NH_4^+] + [NH_3] \quad (3)$$

$$P_T = [PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4] + [MgPO_4^-] + [MgHPO_4] + [MgH_2PO_4^+] \quad (4)$$

定义 P_{Seq} 为磷酸铵镁的平衡条件溶度积:

$$P_{Seq} = K_{sp} / (\alpha_{Mg^{2+}} \alpha_{NH_4^+} \alpha_{PO_4^{3-}} - \gamma_{Mg^{2+}} \gamma_{NH_4^+} \gamma_{PO_4^{3-}}) \quad (5)$$

$$\alpha_{Mg^{2+}} = [Mg^{2+}] / Mg_T \quad (6)$$

$$u = 0.5 \sum C_i Z_i^2 \quad (7)$$

$$\log \gamma = AZ^2 \left(\frac{\sqrt{u}}{1 + \sqrt{u}} - 0.3u \right) \quad (8)$$

式中 α_i ——i 离子的组分数

u ——离子强度

γ_i ——i 离子的活度系数

A ——Debye-Huckel 常数(0.509, 25 °C)

C_i 、 Z_i ——分别是 i 离子的浓度和电荷数

1.3 磷酸铵镁的形成

P_{Seq} 受 pH 值影响很大:随着 pH 值的升高,水中 PO_4^{3-} 增加,而 Mg^{2+} 和 NH_4^+ 浓度急剧下降,磷酸铵镁的 P_{Seq} 迅速降低,当 $P_s > P_{Seq}$ 时水中的磷酸铵镁达到过饱和,当过饱和度达到一定数值时磷酸铵镁则沉淀出来。或者在相同的 pH 值下,增加组成磷酸铵镁的三种离子中任一离子的含量也可以使体系中磷酸铵镁达到过饱和。磷酸铵镁的过饱和度 β (degree of supersaturation) 定义如下:

$$\beta = (P_s / P_{Seq})^{1/3} \quad (9)$$

通常以 β 区分结晶和沉淀,当 β 大于临界过饱和度和时溶液由结晶状态变成沉淀,溶液中出现大量

的磷酸铵镁微晶,这些晶粒很难长大。因此,在废水处理和化工生产中,为了使反应系统处理效率及生成的产物质量好,一般都使磷酸铵镁反应处在结晶过程。Adnan 等^[3]认为反应的过饱和度在 1~5 之间时体系处于亚稳定区,磷酸盐的去除率和生成的磷酸铵镁晶体能达到最好。Hirasawa 等^[4]证实,当过饱和度小于临界过饱和度时晶粒成长的线速度与过饱和度呈一次线性关系。晶体在形成时要经过成核和晶体成长两个阶段。磷酸铵镁晶体生长很复杂,不仅受溶液中传质和晶粒表面累积性质的影响,而且受环境的影响也很大:磷酸铵镁更易在表面粗糙、管道的连接处等环境因素变化的地方聚集^[5]。

2 在废水处理中的应用

2.1 镁的来源

如果污水处理厂所在区域水的硬度比较高,通常该地的污水会含有大量的镁离子。当废水中的镁盐不足时,可以加入其他的镁盐。如果污水处理设施位于海边附近,那么利用海水或盐乳充当镁源是个比较经济简便的方法。Tunay 等^[5]用 $MgCl_2$ 去除含有大量氨氮的制革废水。氧化镁由于对环境影响小、溶解度较小以及有较强的碱性而被广泛使用。养猪废水的厌氧消化液中通常无需外加镁盐,消化液中的镁足够与氨氮及正磷酸盐生成磷酸铵镁沉淀。

2.2 氨氮和磷的来源

通常城市生活污水中的含氮化合物在腐败过程中会产生大量氨氮,一些化工制革废水、老龄的垃圾渗滤液本身会含有高浓度的氨氮,通常相对于废水中的镁和磷,氨氮是过量的。污水中的磷以正磷酸盐、聚磷酸盐和有机磷等形式溶解于水中。在污水处理厂的厌氧除磷池中,聚磷分解形成无机磷释放回污水中,Jaffer 等^[6]为 Slough 污水处理厂的各个处理设施中的氨氮、总磷及镁盐作了物料平衡图,选择厌氧消化污泥脱水后的回流液作为反应物的来源不仅去除了水中大量营养盐,而且防止了回流液管道被磷酸铵镁堵塞。

2.3 磷酸铵镁法脱氮除磷

磷酸铵镁(MAP)沉淀法对于高浓度的氨氮废水具有很好的处理效果,向该废水中加入镁盐和磷酸盐可迅速去除废水中的氨氮。Zdybiewska 等发现当 pH 为 8~10 时水体中剩余的氨氮量最低。目前国内已经在这方面作了很多工作,见表 1^[7~10]。

表 1 MAP 去除氨氮试验结果
Tab. 1 Experiments results of ammonia removal

进水 NH ₄ - N/ (mg · L ⁻¹)	出水 NH ₄ - N/ (mg · L ⁻¹)	去除率/ %	试 剂	pH	$n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{NH}_4^+)$: $n(\text{PO}_4^{3-})$
5 618	65	98.8	MgCl ₂ + Na ₂ HPO ₄	8.5 ~ 9.0	1:1:1
5 404	1 688	68.8	MgO + H ₃ PO ₄ (85%)	8.5 ~ 9.0	1:1:1
2 380	100	96	MgCl ₂ + Na ₂ HPO ₄	8.5 ~ 10	1.3:1:0.9
1 000	23	97.7	Na ₃ PO ₄ + MgSO ₄	8.5	1.3:1:1.1
1 480	20 ~ 30	>98	Na ₂ HPO ₄ + MgSO ₄	9.5	1.2:1:1.04
4 500		98	MgCl ₂ + NaH ₂ PO ₄	8.5	1:1:1

Ohlinger^[2]和 Jaffer 等^[6]认为为了保证磷的高去除率(>80%),反应器内的 pH 应为 8.2~9。Elisabeth 等用流化床处理磷酸盐浓度为 61 mg/L 的废水,加入 NaOH 使水中 pH 在 8.5 时磷的去除率达到 94%。Abe^[11]在处理磷酸盐浓度为 162 mg/L 的废水时,通过将 pH 值升到 8.52 使得磷的去除率达到 81%。Battistoni 等^[12]处理消化污泥上清液时,不加碱而采用吹脱水中二氧化碳使废水的 pH 由 7.9 升到 8.3~8.6,磷酸盐的去除率也达到 80%。Jaffer 等^[6]发现 $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{PO}_4^{3-})$ 是 1.05:1 时,通过将废水中的 pH 升高至 9.0,磷酸盐的去除率高达 97%;但 $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{PO}_4^{3-}) < 1.05$ 时磷酸盐的去除率只有 72%。

3 结 论

磷酸铵镁法处理废水去除率高、反应速度快,还可回收磷酸铵镁。在实际应用中,还需要进一步优化反应物配比并比较经济地调节 pH 值,以做到运行稳定且生成产物具有更高的回收价值。

参考文献:

[1] Woods N C, Sock S M, Daigger G T. Phosphorus recovery technology modeling and feasibility evaluation for municipal wastewater treatment plants[J]. Environ Tech, 1999, 20: 663 - 680.

[2] Ohlinger K N, Young T M, Schroeder E D. Predicting struvite formation in digestion[J]. Wat Res, 1998, 32: 3607 - 3614.

[3] Adnan A, Koch F A, Mavinic D. Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallization- II: Applying in-reactor supersaturation ratio as a process control parameter[J]. J Environ Eng Sci, 2003, (2): 473 - 483.

[4] Hirasawa I, Kaneko S, Kanai Y, et al. Crystallization phenomena of magnesium ammonium phosphate (MAP) in a fluidized-bed-type crystallizer [J]. J Crystal Growth, 2002, 237 - 239: 2183 - 2187.

[5] Tunay O, Kabdasli I, Orhon D, et al. Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters[J]. Wat Sci Tech, 1997, 36: 225 - 228.

[6] Jaffer Y, Clark T A, Pearce P, et al. Potential phosphorus recovery by struvite formation [J]. Wat Res, 2002, 36: 1834 - 1842.

[7] Li X Z, Zhao Q L, Hao X D. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation [J]. Waste Manage, 1999, 19: 409 - 450.

[8] 刘大鹏,王继徽,刘晓澜,等. MAP 法处理焦化废水中氨氮的 pH 值影响[J]. 工业水处理, 2004, 24(1): 44 - 47.

[9] 李才辉,冯晓西,乌锡康. MAP 法处理氨氮废水最佳条件的研究[J]. 上海环境科学, 2003, 22(6): 389 - 392.

[10] 黄稳水,王继徽,刘晓澜,等. 磷酸铵镁法预处理高浓度氨氮废水的研究[J]. 工业水处理, 2003, 23(10): 34 - 36.

[11] Abe S. Phosphate removal from dewatering filtrate by MAP process at Seibu treatment plant in Fukuoka City [J]. Sewage Works in Japan, 1995, 32: 59 - 64.

[12] Battistoni P, Fava G, Musacco A, et al. Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without additions of chemicals: preliminary results [J]. Wat Res, 1997, 31: 2925 - 2929.

电话:(021)54748791
E-mail:louise_yt@sjtu.edu.cn
收稿日期:2004-09-22