

磷酸铵镁法回收厌氧消化液中氮磷的模型研究及优化

陈 哲, 周 晔, 梁家伟, 蒋东云*, 刘志男, 康厚智
(桂林电子科技大学 生命与环境科学学院, 广西 桂林 541000)

摘 要: 基于磷酸铵镁(MAP)法回收厌氧消化液中氮磷的反应构建 MAP-MINTEQ 模型并优化。利用化学平衡模型 Visual MINTEQ 3.1 结合实验进行建模, 取得拟合度较高的模型参数。首先, 研究了碳酸盐对磷酸铵镁反应的影响, 对比了两种活度系数方程中活度系数 γ 的影响因素和校正因子, 扩展的德拜-休克尔方程更适用于本模型。其次, 研究厌氧消化液中复杂缓冲体系对副产物 MgCO_3 沉淀溶解平衡的影响, 利用其 k_{sp} 校正 MAP-MINTEQ 模型, 优化其拟合结果。基于优化的模型, 调整厌氧消化液氮磷回收的 MAP 实验配比, 反应后残留的氨氮浓度最低降至 $41.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 氮回收率达到 98.0 %; 总磷最低降至 $5.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 磷回收率达到 99.2 %, 实现了氮磷的高效回收。

关键词: 磷酸铵镁; 氮磷同步回收; 厌氧消化液; MINTEQ 模型; 碳酸盐

中图分类号: S216.4; X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1166(2023)06-0018-08

DOI: 10.20022/j.cnki.1000-1166.2023060018

Model Study and Optimization of Recovery of Ammonia and Phosphorus from Biogas Slurry by Magnesium Ammonium Phosphate Method / CHEN Zhe, ZHOU Dan, LIANG Jiawei, JIANG Dongyun*, LIU Zhinan, KANG Houzhi / (Guilin University of Electronic Technology, School of Life and Environmental Sciences, Guilin 541000, China)

Abstract: MAP-MINTEQ model was constructed and optimized based on the recovery of nitrogen and phosphorus from biogas slurry by MAP method. Chemical equilibrium model Visual MINTEQ 3.1 was used for modeling combined with experiments, and model parameters with high fitting degrees were obtained. Firstly, the influence of carbonate on the reaction of magnesium ammonium phosphate was studied, and the influencing factors and correction factors of activity coefficient γ in the two activity coefficient equations were compared. The extended Debye-Hückel equation were more suitable for MAP-MINTEQ model. Secondly, the influence of the complex buffer system in the biogas slurry on the precipitation and dissolution equilibrium of the by-product MgCO_3 was studied, and the MAP-MINTEQ model applied calibrated k_{sp} to optimize the fitting results. Based on the optimized model, the experimental ratio of MAP reaction was adjusted to achieve improved nitrogen and phosphorus recovery. According to the calibrated model, the concentration of residual ammonia nitrogen was reduced to $41.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the nitrogen recovery reached 98.0 %. The lowest total phosphorus is $5.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the phosphorus recovery rate is 99.2 %. Thus the efficient synchronous recovery of nitrogen and phosphorus was fulfilled.

Key words: magnesium ammonium phosphate (MAP); synchronous recovery of nitrogen and phosphorus; biogas Slurry; visual MINTEQ; carbonate

厌氧消化是城市有机固废常用的资源化利用对策, 最终输出的是沼气和厌氧消化液^[1]。由于包含了大量有机质^[2], 厌氧消化液通常具有较高浓度的氨氮和总磷^[3]。其外排的原因包括定期的出料和反应器酸败后的残留物, 尤其是后者, 已成为该产业的一项难题^[4]。

磷酸铵镁(MAP)法是一种资源化利用厌氧消

化液中氮磷的水处理方法^[5], 在碱性条件下铵根离子、磷酸根离子与镁离子反应形成难溶于水的沉淀。该方法在同时去除氮磷时效果最好^[6-7]。作为沉淀产物的磷酸铵镁是一种缓释磷源^[8], 可用于替代矿物磷肥^[9], 回收价值高。MAP法通常也被用于处理垃圾渗滤液等高浓度、难降解废水^[10-11]。由于厌氧消化过程能够使厌氧消化液的离子可用性提高, 系统内的

收稿日期: 2023-02-24 修回日期: 2023-04-07

项目来源: 2018年广西重点研发计划项目: 畜禽养殖废弃物厌氧共发酵反应器及其在线监测系统研发与示范(桂科AB18221104)

作者简介: 陈哲(1995-), 男, 汉族, 河南南阳人, 硕士研究生, 研究方向为环境工程研究, E-mail: ehzhehc@qq.com

通信作者: 蒋东云, E-mail: jdongyun@guet.edu.cn

有机磷被大量转化为磷酸盐(比率可达 63% ~ 92%)^[12] 使厌氧消化液更易于使用 MAP 法进行处理。

MINTEQ 是将 MINEQL 的数学结构与 WATEQ3 的热力学数据库^[13] 相结合的化学平衡模型。其 Visual MINTEQ 3.1 版本提供了溶液环境下各种组分有关氧化还原、沉淀、络合、吸附的模拟^[14] 通过预设包含沉淀物存在的溶液环境^[15] ,即可模拟 MAP 法的反应过程。

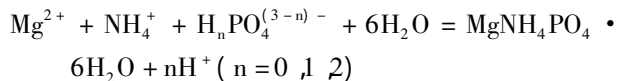
本文旨在将 MINTEQ 模型应用于 MAP 法回收氮磷的研究中,利用模型研究厌氧消化液中碳酸盐对磷酸铵镁反应沉淀过程的影响,并对模型进行验证和优化,使之具备预测最佳反应条件的工具作用。

1 磷酸铵镁反应的 MINTEQ 模型

1.1 磷酸铵镁(MAP)沉淀法

磷酸铵镁法通常以如下反应式呈现,镁、铵、磷以 1:1:1 的浓度比沉淀。反应需要在碱性条件下进行,随着反应的发生, NH_4^+ 不断沉淀, H^+ 不断产生,

溶液的 pH 值随之下降^[16-17]。



以有机形式存在的氮和磷,经过厌氧消化后可转化为氨氮和无机磷^[18],无须进行预处理,这是 MAP 法相较于其他回收方法的优势之一。回收得到的 MAP 几乎不含重金属和病原体^[19],可用于农业生产活动,因而从厌氧消化液中回收 MAP 是同步回收氮磷的有效途径。

采用 MAP 法对厌氧消化液中的氨氮进行回收,可显著降低生物反硝化固氮的能量消耗^[20],对总磷进行回收,可减少地球有限磷资源的浪费^[21]。MAP 法的特点是省时并节能^[22],相较于其他回收厌氧消化液中氮磷的方法,MAP 法的化学成本部分虽然偏高,总成本却很低^[23]。

用于 MAP 法实验的厌氧消化液来自于学校长期运行的研究用 100 L 厌氧消化反应器的厌氧消化液出料^[24],水质参数见表 1。

表 1 水质参数表

氨氮 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	总磷 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Mg^{2+} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	CO_3^{2-} 、 HCO_3^- ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH 值	COD_{cr} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
1201 ~ 2457	65.8 ~ 717	34.1 ~ 37.8	0.056 ~ 0.112	5 ~ 7.8	4000 ~ 18000

1.2 MINTEQ 模型设计

本研究采用 Visual MINTEQ 3.1 进行建模,其运行基于化学平衡的热力学模型^[25],涉及参与反应的溶液相和沉淀相各组分的化学物质间的平衡关系^[26]。MINTEQ 处理沉淀平衡问题是通过计算溶液中溶质的活度关于饱和指数的平衡迭代实现的。对于 MAP 沉淀反应,溶质活度的计算遵循戴维森方程:

$$-\log \gamma_i = A \times z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (1)$$

式中: γ_i 为物质 i 的活度系数; I 为离子强度; z_i 为物质 i 的电荷数; A 为德拜-休克尔系数,在 25℃ 时取 0.51。

对于离子强度:

$$I = 0.5 \times \sum_{\text{all ions}} m_i \times z_i^2 \quad (2)$$

式中: m_i 为物质 i 的质量摩尔浓度。

得到活度系数 γ_i 后,通过下式求出物质 i 的活度值 a_i :

$$a_i = m_i \times \gamma_i \quad (3)$$

对于 MAP 反应,达到平衡时,活度与平衡常数 K 将呈现以下关系,通过标准平衡常数可验证反应是否达到平衡:

$$K = \frac{a_{\text{Mg}^{2+}}^2 \times a_{\text{NH}_4^+}^1 \times a_{\text{PO}_4^{3-}}^3}{1} \quad (4)$$

构成沉淀物质的溶解能力 SI 采用公式(5)计算:

$$SI = \lg IAP - \lg K_{\text{sp}} \quad (5)$$

式中: IAP 为溶液中沉淀物的离子活度的乘积,即活度积; K_{sp} 为沉淀物的溶度积常数,即饱和时的活度积; SI 为饱和指数。 $IAP > K_{\text{sp}}$ 时, $SI > 0$, 溶液过饱和,产生沉淀; $IAP < K_{\text{sp}}$ 时, $SI < 0$, 溶液未饱和,不产生沉淀并溶解现有的沉淀物; $IAP = K_{\text{sp}}$, $SI = 0$, 溶液达到沉淀溶解平衡^[27]。模型用牛顿-拉夫逊迭代法进行迭代,直至差异小于输入浓度的 10^{-4} ,完成沉淀溶解平衡的拟合。

将厌氧消化液的氨氮、总磷、重碳酸盐的浓度、以及 Mg^{2+} 试剂的用量、pH 值等参数输入后,在 multi-problem menu 模块中输入需要滴加的 MgCl_2 浓度和溶解所需水的体积,以还原滴加过程中溶液

的体积变化,再通过输入确定的 pH 值调整溶液的酸碱平衡,实现 pH 值调控、投药、滴加等行为的模拟。

利用模型输出的数据,可绘制各种离子浓度与 pH 值的关系图并整理出可能的沉淀形式^[28]。表 2 是建模得到的 MAP 法处理厌氧消化液时可能出现

的沉淀物种类。基于反应方程式,以氨氮浓度为基准设定 $Mg:P:N = 1:1:1$,对不同 pH 值条件的厌氧消化液进行建模,设置磷酸铵镁、磷酸镁、碳酸镁、碱式碳酸镁、氢氧化镁、磷酸氢镁为有限固体,得到有关 pH 值对沉淀物种类及沉淀量的影响,见图 1。

表 2 MAP 沉淀过程中的沉淀物种类及反应式

沉淀物	MINTEQ 中的名称	反应式 ^[29]	$pK_{sp}(25\text{ }^{\circ}\text{C})$
磷酸铵镁	Struvite	$Mg^{2+} + NH_4^+ + H_n PO_4^{(3-n)-} + 6H_2O = MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O + nH^+ (n=0,1,2)$	13.26
磷酸镁	$Mg_3(PO_4)_2(s)$	$3Mg^{2+} + 2HPO_4^{2-} = Mg_3(PO_4)_2(s) + 2H^+$	23.28
碳酸镁	Magnesite	$Mg^{2+} + CO_3^{2-} = MgCO_3(s)$	7.46
碱式碳酸镁	Artinite	$2Mg^{2+} + CO_3^{2-} + 5H_2O = Mg_2(CO_3)(OH)_2 \cdot 3H_2O(s) + 2H^+$	9.6
氢氧化镁	Brucite	$Mg^{2+} + 2OH^- = Mg(OH)_2$	17.1
磷酸氢镁	$MgHPO_4 \cdot 3H_2O(s)$	$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + 3H_2O = MgHPO_4 \cdot 3H_2O(s)$	18.175

图 1 中,在 pH 值为 4.5 或更高时,开始出现磷酸氢镁沉淀;pH 值为 6.2 以上时,磷酸铵镁开始沉淀;pH 值为 8.4 时,磷酸铵镁沉淀量达到最大。由于 pH 值在 8.0~11.0,镁盐的沉淀量基本恒定,且较高的溶液 pH 值能有效降低磷酸铵镁在水溶液中的超饱和度^[30],更容易诱导结晶,本研究选取该区间中值 9.5 作为 MAP 实验控制的 pH 值。

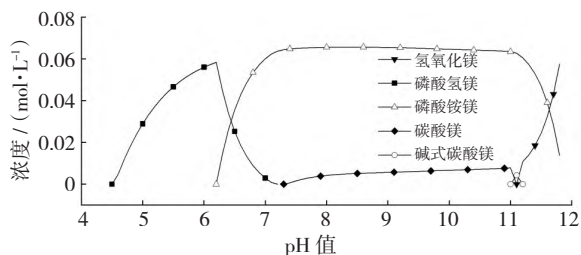


图 1 沉淀物浓度与 pH 值的关系

2 MAP-MINTEQ 模型优化

2.1 拟合结果分析

为了检查 MAP 反应过程的沉淀产物和厌氧消化液中离子的消耗情况,根据模型输出的数据绘制了如图 2 所示的物质随镁氮比变化的产生消耗过程图。存在于溶液中的 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 随着镁氮比不断增大,形成表 2 中的各种沉淀: Mg^{2+} 加入后即有 MAP 产生,镁氮比达到 0.8 时,碳酸镁开始生成,随着溶液中 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 的减少,镁氮比达到 1.2 时,MAP 的生成条件不再满足,镁氮比大于 1.6 时,碳酸镁不再产生。镁氮比继续升高后,由于 Mg^{2+} 浓度

的积累,陆续有磷酸镁、碱式碳酸镁、氢氧化镁等形式的沉淀产生。

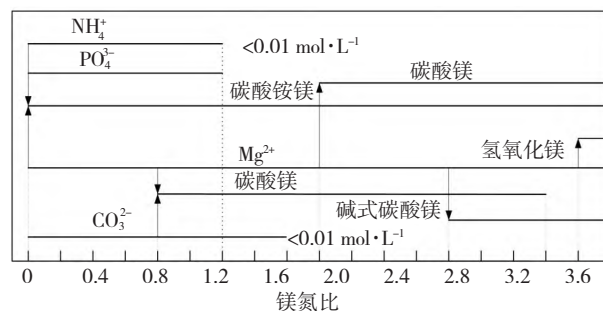


图 2 溶液内主要离子及其沉淀随镁氮比的产生消耗过程

为了优化 MAP-MINTEQ 模型参数,设计不同镁氮摩尔比的系列实验处理厌氧消化液,加入 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 将厌氧消化液磷氮比调节为 1:1,控制 pH 值为 9.5 并滴加氯化镁溶液,多次实验取得不同镁氮比下氨氮、总磷、镁离子、碳酸盐的浓度数据。根据加入氯化镁溶液后的体积变化,调节 MINTEQ 模拟滴加氯化镁的体积、浓度参数,构造 MAP-MINTEQ 模型,并将拟合结果与实验结果相比较,结果如图 3~6 所示。对拟合度进行检验,氨氮曲线 R^2 为 0.997,总磷曲线 R^2 为 0.995,镁离子曲线 R^2 为 0.988,说明模型拟合良好。氨氮在镁氮比大于 1 时基本反应完全,而在镁氮比为 1.2(实验)和 1.4(模型)时最低;镁离子的浓度从镁氮比 1.4 后明显上升,说明溶液中的无机磷和重碳酸根基本反应完全。通过模型计算,此时的沉淀物主要为磷酸铵镁(66.8%)和碳酸镁(33.2%)。

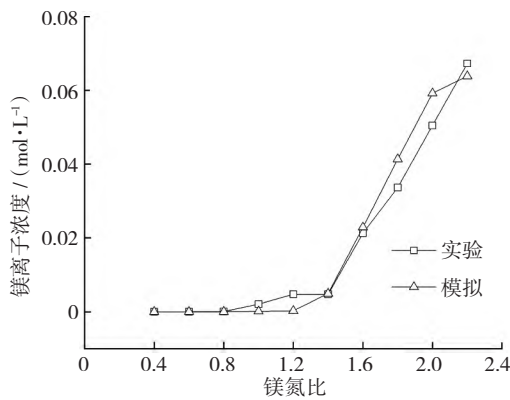
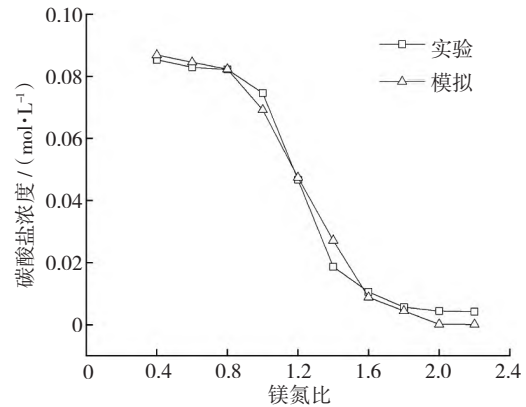
图3 镁氮比与 Mg^{2+} 变化的关系

图6 镁氮比碳酸盐浓度变化的关系

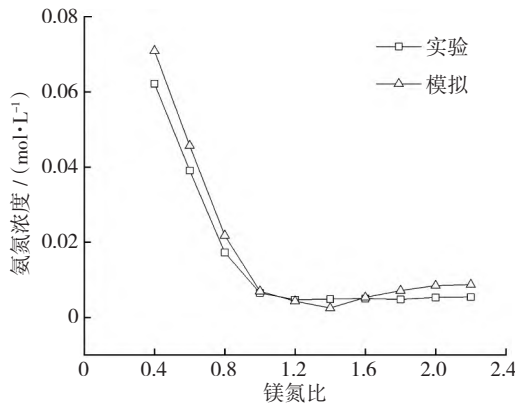


图4 镁氮比与氨氮变化的关系

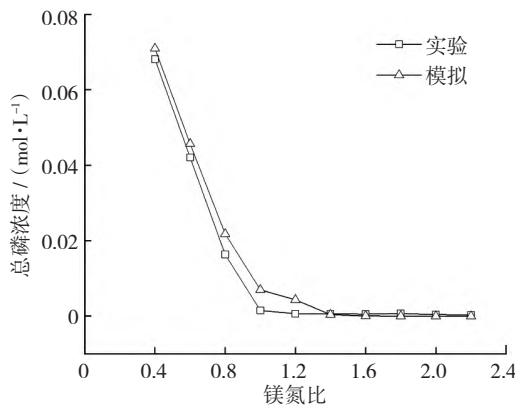


图5 镁氮比总磷变化的关系

2.2 碳酸盐对氮磷回收的影响

重碳酸根对氮磷回收的影响,主要体现在以下方面。

根据图3~6中实验和模型关于碳酸盐随镁氮比浓度变化的对比和图7中3种形式的碳酸盐随pH值的分布可知,pH值为9.5时,碳酸盐的主要存在形式为 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} ,由于只存在少量 CO_3^{2-} ,当镁氮比小于1时,由于MAP高达13.26的 pK_{sp} (25℃)和厌氧消化液中足量的氨氮和总磷,MAP

反应优先于碳酸镁沉淀,使 Mg^{2+} 被MAP反应所消耗,碳酸镁的生成受到抑制。镁氮比大于1后,镁离子浓度增加,碳酸镁SI大于0,沉淀条件满足,消耗 CO_3^{2-} 并生成碳酸镁沉淀, HCO_3^- 的电离平衡向 CO_3^{2-} 方向移动,释放 H^+ ,使溶液pH值下降。

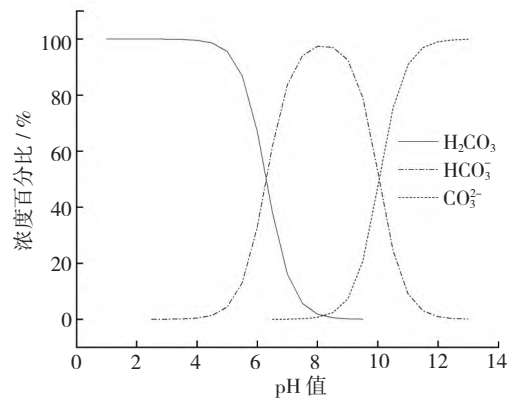


图7 不同pH值下的碳酸盐体系分布

对于镁氮比接近1的区间,存在MAP和碳酸镁SI均大于1的情况,此时由于碳酸镁对 Mg^{2+} 的竞争,使回收氮磷所需的 Mg^{2+} 投加量会大于1:1,增加了药剂消耗。由于溶度积的优势, Mg^{2+} 的损失量只占5%,相比于石灰法等除磷方法^[31],MAP法受到碳酸盐的影响要小得多。

为了研究碳酸盐浓度与活度系数的关系,对离子活度系数随离子强度变化进行表征,采用了戴维斯方程(见公式1)和扩展的德拜-休克尔方程(见公式6)比较的形式:

$$-\log \gamma_i = \frac{A \times z_i^2 \times \sqrt{I}}{1 + B_{DH} \times a_i^0 \times \sqrt{I}} + b_i \times I \quad (6)$$

式中: B_{DH} 为温度的常数,在25℃时取0.33; a_i^0 为离子大小参数和 b_i 都是德拜-休克尔方程的参数,相关数值见表3。

表3 各离子的德拜-休克尔参数

名称	a_i^0	b_i
Mg^{2+}	6.5	0.2
NH_4^+	2.5	0
PO_4^{3-}	5.0	0
CO_3^{2-}	5.4	0

戴维斯方程和扩展的德拜-休克尔方程都是用于计算非理想溶液活度系数的经验公式,二者都是德拜-休克尔方程的扩展式。戴维斯方程的特点是依靠附加项 0.31 来修正德拜-休克尔方程在离子强度增大后的误差;扩展的德拜-休克尔方程则通过引入有关离子有效水合半径的参数 a_i^0 ,用于区分因不同大小、电性而产生水合半径差异的离子活度系数。

采用戴维斯方程和扩展的德拜-休克尔方程计算的 MAP 各离子活度系数函数见图 8。可以看出,戴维斯方程的函数图像呈现先降后升的趋势,极值在 $I = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 处。而对于扩展的德拜-休克尔方程,函数在 $0 \sim 0.8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的适用范围内单调递减。将输入的浓度参数代入方程(见公式 2),解出厌氧消化液的离子强度 $I = 0.2449 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,可以得知碳酸盐的存在使活度系数随离子强度增大而减小,使 MAP 反应不容易发生。

离子浓度较低时,两个方程的差异较小。当离子浓度增加后,戴维斯方程在相同离子强度下能够得到更大的 γ 值,使模型模拟的沉淀量更多;扩展的德拜-休克尔方程在相同离子强度下的 γ 值更小,使模型模拟的沉淀量更少。由于模型相较于实验中的各离子浓度值偏小(例如,总磷在镁氮比为 1.0 时模型为实验浓度的 1/4),用扩展的德拜-休克尔方程计算可以在 MAP 反应充分时得到更高的离子

浓度,更加接近实验结果,且通过表 3 可以看出,参与 MAP 反应的离子有效水合半径差异较大,使用戴维斯方程会产生误差。因而扩展的德拜-休克尔方程更适用于 MAP-MINTEQ 模型。

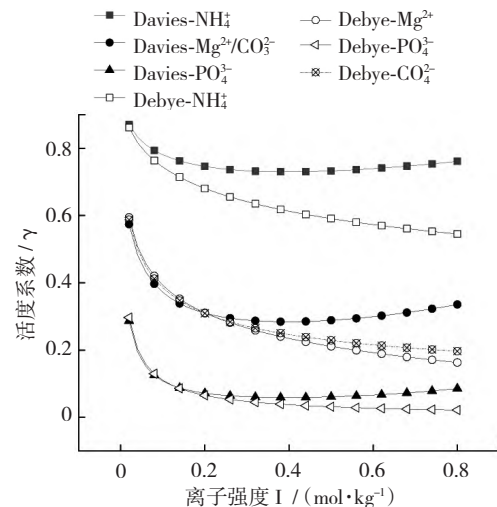


图8 各离子的活度系数随离子强度的变化关系

2.3 基于厌氧消化液特性的 MINTEQ 模型进一步拟合优化

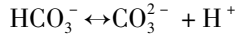
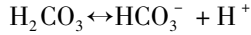
镁氮比在 1.0 ~ 1.4 模型的总磷和镁离子浓度与实验相比还存在误差,通过观察图 2 和检查模型参数发现,该误差主要源于镁氮比小于 1.0 时,实验的 HCO_3^- 通过电离平衡向释出 CO_3^{2-} 方向移动的速度慢于模型。表 4 表明,模型模拟的碳酸镁沉淀在 0.8 ~ 1.6 大量生成。相比之下,由于沉淀溶解平衡和电离平衡的相互作用,实验中碳酸镁的沉淀溶解平衡因 HCO_3^-/CO_3^{2-} 电离平衡体系的影响而向着溶出 Mg^{2+} 和 CO_3^{2-} 的方向移动,导致 0.8 ~ 1.0 的碳酸盐的实际沉淀量减少。

表4 各形态碳酸盐的浓度与镁氮比的关系

($10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Mg: N	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
CO_3^{2-}	1565.90	1541.80	1506.20	1294.40	1088.70	889.16	696.01	509.77	331.70	165.55
$H_2CO_3^* (\text{aq})$	1.98	1.95	1.91	1.65	1.39	1.13	0.89	0.65	0.42	0.21
HCO_3^-	4121.80	4062.80	3973.70	3415.90	2873.90	2347.80	1838.30	1346.80	876.66	437.66
$Mg_2CO_3^+$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$MgCO_3 (\text{aq})$	0.30	0.70	2.67	2.67	2.67	2.67	2.67	2.68	2.68	2.68
$MgHCO_3^+$	0.04	0.09	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
$NaCO_3^-$	2360.00	2335.10	2291.50	1961.10	1642.80	1336.40	1042.10	760.45	493.09	245.27
$NaHCO_3 (\text{aq})$	288.94	286.54	281.78	241.26	202.19	164.55	128.37	93.72	60.80	30.26
Magnesite	0.00	0.00	63.75	1100.00	2104.00	3074.00	4011.00	4911.00	5768.00	6561.00

检查 CO_3^{2-} 的电离度^[32], 对于 CO_3^{2-} , 其电离方程式为:



电离平衡服从以下关系:

$$K_1 = [\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-6.3} \quad (7)$$

$$K_2 = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]/[\text{HCO}_3^-] = 10^{-10.3} \quad (8)$$

式中: K_1 、 K_2 分别为对应物质的电离平衡常数, CO_3^{2-} 的电离度 $\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}$ 为:

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = [\text{CO}_3^{2-}]/([\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]) \quad (9)$$

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = K_1 K_2 / ([\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1 K_2) \quad (10)$$

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-6.3} \times 10^{-10.3} \div ([\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] \times 10^{-6.3} + 10^{-6.3} \times 10^{-10.3}) \quad (11)$$

室温条件下 pH 值为 9.5 时, $[\text{H}^+] = 10^{-9.5}$, $\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 0.137$, 即 CO_3^{2-} 占溶液中碳酸盐的比例为 13.7%。受 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 电离平衡体系的影响, 难溶盐 MgCO_3 中的 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 溶出也是上述平衡的一部分。溶出的 Mg^{2+} 又立刻形成 MAP 沉淀, 使 MgCO_3 实际的沉淀量小于模型估计。因此, 考虑到厌氧消化液中缓冲体系和 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 电离平衡的影响, 溶液中难溶盐副产物 MgCO_3 的溶解-电离平衡受到 MAP 沉淀的干扰, 其中 Mg^{2+} 在磷酸铵镁反应中是一个人为调控因素。当 Mg^{2+} 浓度调增时, 必然引起 MgCO_3 溶解-电离平衡的波动。因此, 将 k_{sp} 值的调整作为优化模型拟合度的手段, 可以取得明显的效果。模型优化实验中, 将 MgCO_3 的 k_{sp} 值从 $10^{-7.46}$ 调增为 $10^{-6.3}$, 其 0.8 ~ 1.6 区间镁离子的 R^2 从优化前的 0.958 提升到 0.985, 总磷的 R^2 从优化前的 0.923 提升到 0.998 (见图 9 ~ 10)。参数调整后, 模型在镁氮比小于 1 区间的 MgCO_3 生成量减少, 更符合实际。

为了避免该调整干扰到镁氮比在 1 附近模型的正常计算, 需要对模型做二次校准, 利用 origin 软件对铵根浓度最低的 $\text{Mg}:\text{N} = 1.2$ 点、镁离子浓度的差异点进行重新拟合, 就得到了重碳酸根浓度参数关于任一点镁氮比的一次方程 ($R^2 = 0.960$), 通过在 MINTEQ 中输入该浓度, 按照下式进一步优化模型拟合度。

$$c = (0.567n + 0.559)m \left(\frac{80m-1}{80m} \leq n \leq \frac{c_0+m}{m} \right) \quad (12)$$

式中: c 是模型中该点重碳酸根浓度输入值; m 为初始的氨氮摩尔浓度; n 为镁氮比; c_0 为重碳酸根的初始浓度。

对于本研究的厌氧消化液:

$$c = 0.072n + 0.071 \quad (0.90 \leq n \leq 1.72) \quad (13)$$

优化后得到图 9 ~ 10。

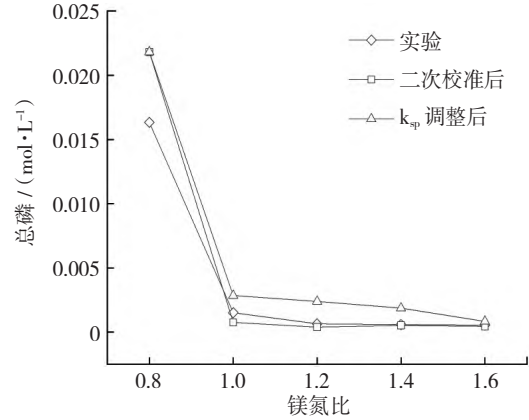


图9 优化后的 TP 拟合曲线与实验数据的比较

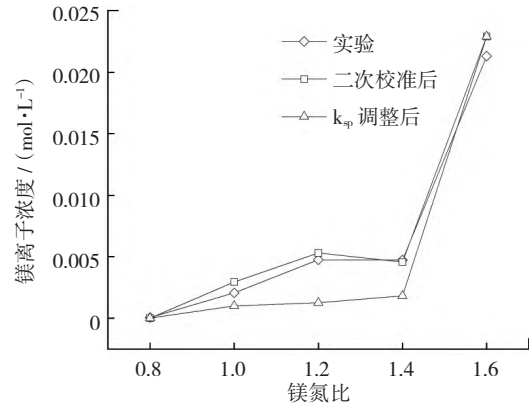


图10 优化后的 Mg^{2+} 拟合曲线与实验数据的比较

用 R^2 检验相关性, 0.8 ~ 1.6 区间镁离子的 R^2 从优化前的 0.958 提升到 0.998, 总磷的 R^2 从优化前的 0.923 提升到 0.998, 拟合度显著提高。

2.4 优化后的回收实验效果

以优化后的模型设计回收实验, 选取接种污泥后不同时期、不同条件的厌氧消化液进行 MAP 实验。为了减少药剂消耗, 提高磷酸铵镁品质, 并兼顾氮磷回收率, 以尽可能低的碳酸镁生成量为原则进行模拟, 预测得到的最优镁氮比为 1.1, 镁氮比越大, 剩余氨氮、总磷的浓度越小, 但高于该值时, 碳酸镁的占比大于 10%, 表明过多的 Mg^{2+} 被浪费。

实验均以常温、pH 值控制为 9.5 ± 0.1 进行, 其中 3# 改变了镁和磷的投加顺序, 用于验证不同投加

顺序对模型的影响; 6#调整 $\text{Mg}:\text{N}:\text{P} = 1.3:1:1$ 作为对照, 取得不同的回收效果见表 5。

表 5 MAP 同步回收氮磷的效果

名称	原水 pH 值	原水氨氮 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	处理后氨氮 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氮回收率 %	原水总磷 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	处理后总磷 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	磷回收率 %
1#	5.7	1881	149.0	92.1	717	5.5	99.2
2#	7.4	1201	87.3	92.7	204.0	14.8	92.7
3#	7.8	1561	69.0	95.6	70.9	8.6	87.9
4#	7.6	2457	60.6	97.5	72.5	13.3	81.7
5#	7.6	2070	41.2	98.0	107.2	6.9	93.6
6#	7.6	2175	68.8	96.8	65.8	15.5	76.4

根据表 5 所知, 经 MAP 法处理后, 厌氧消化液氨氮最低降至 $41.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 总磷最低降至 $5.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 氨氮平均回收率 95.5% (最高 98.0%), 总磷平均回收率 88.6% (最高 99.2%)。

1#为长期存放的酸性厌氧消化液, 总磷浓度最高, 磷的回收效果也最好。2#、3#、4#、5#、6#为面粉与猪粪水共发酵后出料的厌氧消化液, 总磷浓度有所下降, 这是因为最先接种的污泥中含有大量聚磷菌富集的磷, 经反复投出料后, 总磷浓度不断减少。3#调整加药顺序后, 对结果没有明显影响, 但由于工艺顺序改变, 增加了盐酸的消耗; 6#提高镁氮比后, 未获得更好的氮磷回收效果, 由于碳酸镁大量生成, 为了控制反应 pH 值反而增加了 NaOH 投加量。

以上实验均符合模型预期, 通过模型实现了氮磷的高效回收。

3 结论

(1) 使用 Visual MINTEQ 3.1 构建用于磷酸铵镁法回收厌氧消化液中氮磷的 MAP-MINTEQ 模型, 模型拟合度良好, 溶液中氨氮和总磷在镁氮比为 1 时基本沉淀完全, 镁氮比大于 1.0 后, 沉淀产物主要为磷酸铵镁和碳酸镁。

(2) 通过研究发现, 碳酸盐对 MAP 反应的影响主要包括生成 MgCO_3 导致的溶液 pH 值下降、 Mg^{2+} 消耗增加以及基于活度变化导致的沉淀抑制。对比了戴维斯方程和扩展的德拜-休克尔方程关于活度系数 γ 的函数图像, 扩展的德拜-休克尔方程更适用于 MAP-MINTEQ 模型。

(3) 研究厌氧消化液中复杂缓冲体系对副产物 MgCO_3 沉淀溶解平衡的影响, 利用其 k_{sp} 校正 MAP-MINTEQ 模型, 得到优化的拟合结果, 使模型能够准

确描述 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 电离平衡体系对 CO_3^{2-} 从碳酸镁中溶出的影响。

(4) 基于优化的模型, 调整厌氧消化液氮磷回收的 MAP 实验配比, 反应后残留的氨氮浓度最低降至 $41.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 氮回收率达到 98.0%; 总磷最低降至 $5.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 磷回收率达到 99.2%, 实现了氮磷的高效回收。

参考文献:

- [1] DOSTA J, GALI A, MACÉ S, et al. Modelling a sequencing batch reactor to treat the supernatant from anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste [J]. Journal of Chemical Technology Biotechnology, 2007, 82: 158–64.
- [2] LI D, LIU R, CUI X, et al. Co-culture of bacteria and microalgae for treatment of high concentration biogas slurry [J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 41: 1–12.
- [3] KE L, LIU X, DU B, et al. Component analysis and risk assessment of biogas slurry from biogas plants [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, 44: 182–191.
- [4] 赵维鑫, 黄志勇, 黄津辉, 等. 厌氧消化酸抑制研究进展 [J]. 微生物学通报, 2020, 47(10): 3442–50.
- [5] 余荣台, 申亚群, 任洪强. 磷酸铵镁结晶技术处理模拟氨氮废水 [J]. 环境工程学报, 2015, 9(10): 4627–31.
- [6] 汤琪. 磷酸铵镁脱氮除磷技术及其应用研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2008.
- [7] LORICK D, MACURA B, AHLSTRÖM M, et al. Effectiveness of struvite precipitation and ammonia stripping for recovery of phosphorus and nitrogen from anaerobic digestate: a systematic review [J]. Environmental Evidence, 2023, 12: 1–12.

- 2020, 9: 1–20.
- [8] 赵天磊. 生物成因鸟粪石: 矿物学及资源环境意义 [D]. 北京: 中国科学技术大学, 2020.
- [9] ARCAS-PILZ V, PARADA F, RUFİ-SALIS M, et al. Extended use and optimization of struvite in hydroponic cultivation systems [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2022, 179: 106–130.
- [10] LAVANYA A, RAMESH S K T. Crystal seed-enhanced ammonia nitrogen and phosphate recovery from landfill leachate using struvite precipitation technique [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28 (43): 60569–60584.
- [11] WARMADEWANTHI I D A A, ZULKARNAIN M A, IKHLAS N, et al. Struvite precipitation as pretreatment method of mature landfill leachate [J]. *Bioresource Technology Reports*, 2021, 15: 1–9.
- [12] 韦林, 洪天求, 李如忠. 海藻酸钠对鸟粪石结晶的影响及机理研究 [J]. *中国环境科学*, 2017, 37(08): 2941–6.
- [13] GUSTAFSSON J P. Visual MINTEQ 3.0 user guide [M]. Stockholm: KTH, Department of Land and Water Resources, 2011.
- [14] 韦林. 海藻酸对鸟粪石结晶的影响及机理 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018.
- [15] WAGNER E, KARTHIKEYAN K. Precipitating phosphorus as struvite from anaerobically-digested dairy manure [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 339: 1–12.
- [16] 张涛. 基于磷酸铵镁结晶法的氨氮回收技术过程研究 [D]. 南京: 南京大学, 2011.
- [17] TANSEL B, LUNN G M, MONJE O. Struvite formation and decomposition characteristics for ammonia and phosphorus recovery: A review of magnesium-ammonia-phosphate interactions [J]. *Chemosphere*, 2018, 194: 504–514.
- [18] ZHAO S, CHEN W, LUO W, et al. Anaerobic co-digestion of chicken manure and cardboard waste: Focusing on methane production, microbial community analysis and energy evaluation [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 321: 1–11.
- [19] LUO W, FANG Y, SONG L, et al. Production of struvite by magnesium anode constant voltage electrolytic crystallisation from anaerobically digested chicken manure slurry [J]. *Environmental Research*, 2022, 214: 1–14.
- [20] YANG D, CHEN Q, LIU R, et al. Ammonia recovery from anaerobic digestate: state of the art, challenges and prospects [J]. *Bioresource Technology*, 2022: 1–12.
- [21] 吴晓梅, 叶美锋, 吴飞龙, 等. 两种微藻对规模化养猪场沼液的净化效果 [J]. *中国沼气*, 2022, 40(05): 30–37.
- [22] QUAN X, YE C, XIONG Y, et al. Simultaneous removal of ammonia, P and COD from anaerobically digested pig-gery wastewater using an integrated process of chemical precipitation and air stripping [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1–3): 326–332.
- [23] MUNASINGHE-ARACHCHIGE S P, NIRMALAKHANDAN N. Nitrogen-Fertilizer Recovery from the Centrate of Anaerobically Digested Sludge [J]. *Environmental Science and Technology Letters*, 2020, 7(7): 450–459.
- [24] 郑锐. 畜禽养殖废弃物厌氧共发酵反应器监测及控制系统设计 [D]. 桂林: 桂林电子科技大学, 2020.
- [25] PENG H, GUO J, QIU H, et al. Thermodynamics Analysis and Removal of P in a P-(M)-H₂O System [J]. *Molecules*, 2021, 26(11): 33–42.
- [26] SANTIVIAGO C, PERALTA J, LÓPEZ I. Phosphorus removal from wastewater through struvite crystallization in a continuous fluidized-bed reactor: An improved comprehensive model [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 1–16.
- [27] 勒强, 高鹏元, 陈宗元. 等. Visual MINTEQ 软件在大学化学教学中的应用 [J]. *大学化学*, 2021, 36(12): 192–198.
- [28] BAI S, YU P, DING Z, et al. New insights into lead ions activation for microfine particle ilmenite flotation in sulfuric acid system: Visual MINTEQ models, XPS, and ToF-SIMS studies [J]. *Minerals Engineering*, 2020, 155: 1–11.
- [29] SHEN Y, OGEJO J A, BOWERS K. Reducing the Effects of Calcium on Struvite Precipitation in Liquid Dairy Manure [J]. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 2010: 1–20.
- [30] 刘志, 邱立平, 王嘉斌, 等. pH 对磷酸铵镁结晶介稳区、诱导期和反应速率的影响 [J]. *环境工程学报*, 2015, 9(01): 89–94.
- [31] 王润琦. 熟石灰在化学循环结晶造粒流化床中用于软化及除磷研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2021.
- [32] HILL R, GRASSO D. Carbonate Effects on Struvite Solubility [J]. *Water Environment Federation*, 2002: 333–353.