

磷酸铵镁沉淀法处理高浓度氨氮废水实验研究*

刘 俊 王 雷 李雪松 刘 芳

(中国石油大学(华东)化学工程学院)

摘 要 为降低高浓度氨氮废水中的氨氮含量,使其达到国家排放标准,文章通过研究反应比、pH、温度、钙离子浓度等因素确定了 MAP 法去除氨氮的最佳反应条件。结果表明:最佳反应比为 $n(\text{NH}_4^+) : n(\text{PO}_4^{3-}) : n(\text{Mg}^{2+}) = 1 : (1.2 \sim 1.4) : 1.2$; 最佳反应 pH 为 $8.5 \sim 10.0$; 最佳反应温度为 $20 \sim 28^\circ\text{C}$; Ca^{2+} 浓度的最佳值则接近于零。实验采用搅拌 10 min, 沉淀 20 min, 调整到最佳反应条件, 氨氮去除率可以达到 96% 以上。

关键词 磷酸铵镁; 氨氮; 影响因素; 反应比

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2013)06-0068-03

0 引 言

氨氮是导致水体富营养化的主要原因之一,对水中的水生生物有直接危害。高浓度氨氮废水一旦进入水体,特别是流动较缓慢的湖泊、海湾等,容易引起水中藻类以及其它微生物的大量繁殖,从而导致水体的富营养化^[1]。目前处理高浓度氨氮废水的常用工艺有空气吹脱法、折点氯化法、选择性离子交换法、化学中和法、乳化液膜分离法和生物脱氮技术等。这些脱氮工艺存在以下缺点:①把废水中的 NH_4^+ 转化成无害的 N_2 逸入大气,虽避免了氨氮污染,但也造成氮资源浪费,如生化法、折点氯化法。②将 NH_4^+ 从废水中分离、脱出或排入大气,或进入后续处理工序,如吹脱法及离子交换法。这些方法造成氨氮的二次污染和氮资源浪费。其中,吹脱法脱氮效果虽好,但能耗也大,尤其是汽提法^[2]。磷酸铵镁(MAP)沉淀法是一种比较新颖有效的处理高氨氮废水的方法,其操作简单、反应速度快且沉淀性能好,尤其适合处理高氨氮、低有机物浓度的废水;另外,如果废水中磷酸根的含量较高,则只需投加镁盐,投加少量或不投加磷酸盐就可达到脱氮除磷的效果^[3]。本文通过考察反应比、pH、温度、钙离子浓度等因素对氨氮去除率的影响,确定磷酸铵镁沉淀法去除高浓度氨氮的最优化条件。

1 实 验

1.1 仪器与试剂

仪器: 721 分光光度计(上海精密科学仪器有限公司)、pH 计(上海雷磁)、水浴锅。

试剂: 氯化铵、磷酸钠、无水硫酸镁、无水氯化钙、氢氧化钠、硫酸,均为分析纯。

配置溶液: 0.1 mol/L NH_4Cl 溶液、0.1 mol/L Na_3PO_4 溶液、0.1 mol/L MgSO_4 溶液、0.1 mol/L CaCl_2 溶液、0.1 mol/L NaOH 溶液、1 mol/L H_2SO_4 溶液。

1.2 实验方法

1.2.1 确定最佳反应比

实验条件设定在 $T = 40^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} = 9.5$, 采用正交实验法确定最佳反应比。首先,按正交实验表中的反应比取相应的溶液,各反应物体积 = 反应比 $\times 100$ mL,如 $n(\text{NH}_4^+) : n(\text{PO}_4^{3-}) : n(\text{Mg}^{2+}) = 1 : 1.2 : 1.2$,则取 0.1 mol/L NH_4Cl 溶液 100 mL、0.1 mol/L Na_3PO_4 溶液 120 mL、0.1 mol/L MgSO_4 溶液 120 mL,正交实验见表 1,在设定温度为 40°C 的水浴锅中预热 30 min,同时取相应体积的去离子水(使得反应时总溶液体积为 500 mL)预热 30 min。然后将反应物混合加入到水中,开始搅拌并用配好的 NaOH 溶液和 H_2SO_4 溶液调节 pH 值至 9.5,同时记录 pH 调节液使用量。搅拌 10 min,沉淀 20 min 后,取上层清液测定氨氮残留量。

1.2.2 确定最佳反应温度

采用最佳反应比溶液,在 $\text{pH} = 9.5$ 的条件下,改变反应温度,反应温度在 $17 \sim 45^\circ\text{C}$ 之间取值,测定氨氮残留量,计算氨氮去除率,从而确定最佳反应温度。首先,取 0.1 mol/L NH_4Cl 溶液 100 mL、0.1 mol/L Na_3PO_4 溶液 120 mL、0.1 mol/L MgSO_4 溶液 120 mL,在预设反应温度下的水浴锅中预热 30 min,同时

* 资助项目: 国家级创新性实验项目(111042522)。

刘俊, 目前就读于中国石油大学(华东)化学工程学院环境工程专业。通信地址: 山东省青岛市黄岛区长江西路 66 号中国石油大学(华东), 266555

表 1 正交实验

实验编号	实验因素		
	A/ $n(\text{NH}_4^+)$	B/ $n(\text{PO}_4^{3-})$	C/ $n(\text{Mg}^{2+})$
1	1	1	1
2	1	1.2	1.2
3	1	1.4	1.4
4	1.2	1.2	1
5	1.2	1.4	1.2
6	1.2	1	1.4
7	1.4	1.4	1
8	1.4	1	1.2
9	1.4	1.2	1.4

表 2 钙镁离子相对变化值

编 号	$n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{Mg}^{2+})$
1	1.2 : 1.2
2	0.9 : 1.2
3	0.6 : 1.2
4	0.3 : 1.2
5	0.0 : 1.2

2 结果与讨论

2.1 确定最佳反应比

正交实验结果如表 3 所示。

表 3 正交实验结果

实验 编号	实验因素			氨氮去 除率/%
	A $n(\text{NH}_4^+)$	B $n(\text{PO}_4^{3-})$	C $n(\text{Mg}^{2+})$	
1	1	1	1	94.09
2	1	1.2	1.2	96.7
3	1	1.4	1.4	96.65
4	1.2	1.2	1	88.64
5	1.2	1.4	1.2	96
6	1.2	1	1.4	88
7	1.4	1.4	1	84.9
8	1.4	1	1.2	84.1
9	1.4	1.2	1.4	88.2
x	K ₁	287.34	266.19	267.63
	K ₂	272.6	273.44	276.7
	K ₃	257.2	277.55	272.85
	k ₁	95.81	88.73	89.21
	k ₂	90.87	90.88	92.24
	k ₃	85.73	92.52	90.95
	R	10.05	3.79	3.03

取 160 mL 的去离子水,使反应时总溶液体积为 500 mL,预热 30 min。然后将反应物混合加入到水中,开始搅拌并用 NaOH 溶液和 H₂SO₄ 溶液调节 pH 值至 9.5,同时记录 pH 调节液使用量。搅拌 10 min,沉淀 20 min 后,取上层清液测定氨氮残留量。

1.2.3 确定最佳 pH 值

在最佳反应比、最佳反应温度的条件下,pH 值取 8.00~11.00,测定氨氮残留量,计算氨氮去除率,确定最佳反应 pH 值。首先,取 0.1 mol/L NH₄Cl 溶液 100 mL、0.1 mol/L Na₃PO₄ 溶液 120 mL、0.1 mol/L MgSO₄ 溶液 120 mL,在设定反应温度为 25 ℃的水浴锅中预热 30 min,同时取 160 mL 的去离子水,使得反应时总溶液体积为 500 mL,预热 30 min。然后将反应物混合加入到水中,开始搅拌并用 NaOH 溶液和 H₂SO₄ 溶液调节到反应 pH 值,同时记录 pH 调节液使用量。搅拌 10 min,沉淀 20 min 后,取上层清液测定氨氮残留量。

1.2.4 研究 Ca²⁺ 浓度的影响

在最佳反应比、温度、pH 值条件下,改变钙镁离子含量的比值,测定氨氮残留量,计算氨氮去除率,得到 Ca²⁺ 浓度对去除率的影响。首先,取 0.1 mol/L NH₄Cl 溶液 100 mL、0.1 mol/L Na₃PO₄ 溶液 120 mL、0.1 mol/L MgSO₄ 溶液与 0.1 mol/L CaCl₂ 溶液共 120 mL,Ca²⁺ 与 Mg²⁺ 比值见表 2,在设定为 25 ℃反应温度下的水浴锅中预热 30 min,同时取 160 mL 的去离子水,使得反应时总溶液体积为 500 mL,预热 30 min 后将反应物混合加入到水中,开始搅拌并用 NaOH 溶液和 H₂SO₄ 溶液调节 pH 值至 9.5,同时记录 pH 调节液使用量。搅拌 10 min,沉淀 20 min 后,取上层清液测定氨氮残留量。

首先,通过直接对比法从实验结果中可看出最佳反应比为 $n(\text{NH}_4^+) : n(\text{PO}_4^{3-}) : n(\text{Mg}^{2+}) = 1 : 1.2 : 1.2$,其氨氮去除率达到 96.7%。然后,采用直观分析法,计算各因素各水平下每种实验指标的数据以及平均值,并计算极差 R。根据极差大小列出各指标下的因素主次顺序,根据各指标不同水平平均值确定各因素的主次顺序为 ABC,最优化水平组合为 A1B3C2,氮磷镁最优比为 $n(\text{NH}_4^+) : n(\text{PO}_4^{3-}) : n(\text{Mg}^{2+}) = 1 : 1.4 : 1.2$ 。

通过同等条件实验可得,反应比为 1 : 1.4 : 1.2

时,氨氮去除率为 96.8%,分析知反应比 $1:1.2:1.2$ 与 $1:1.4:1.2$ 处理效果非常接近,所以, $n(\text{NH}_4^+):n(\text{PO}_4^{3-}):n(\text{Mg}^{2+})=1:1.2\sim1.4:1.2$ 。

2.2 确定最佳温度

实验结果如图 1 所示。

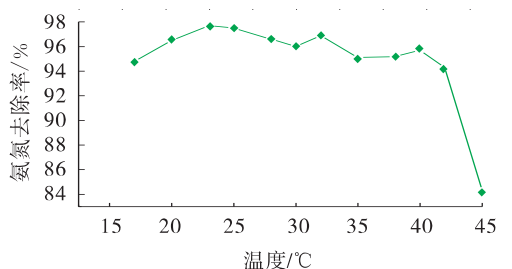


图 1 氨氮去除率与温度关系

从图 1 可看出,当温度高于 25℃ 时随着温度的升高,氨氮的去除率降低,当温度低于 23℃,随着温度降低,氨氮去除率也降低,所以确定反应最佳温度为 20~28℃,在此范围内,氨氮去除率维持在 96.5% 以上,这与史世庄^[4]等人的结论基本相符。可能是由于温度升高,影响 NH_4OH 和 HPO_4^{2-} 的电离平衡及 MgNH_4PO_4 的溶解度,降低氨氮去除率。

2.3 确定最佳 pH

氨氮废水的 pH 值对 MAP 法去除氨氮的效果影响很大。实验结果如图 2 所示。

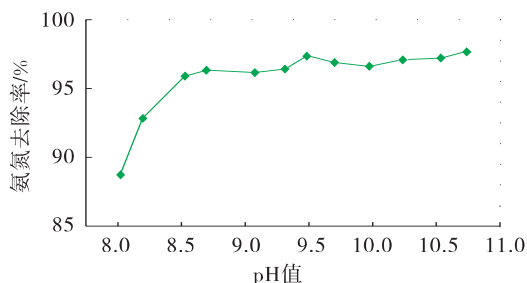


图 2 pH 值对去除氨氮的影响

从图 2 可看出,氨氮去除率在 pH 小于 8.50 时氨氮去除率开始上升,pH 在 8.5~10.7 之间,氨氮去除率维持在 96% 左右,变幅不是很大;同时从上图中可以看出在 pH 值大于 10 时,氨氮去除率则达到 97% 以上,而在实验过程中也开始闻到氨味,证明去除率的提升不是由于氨氮反应率的提升,而是由于 pH 的增高导致氨的挥发进而得较高氨氮去除率,同时随着 pH 的增高, Mg^{2+} 也开始生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀,不利于 MAP 反应的进行导致氨氮去除率降低,所以实验确定最佳反应 pH 值范围为 8.5~10.0。

2.4 确定 Ca^{2+} 浓度的影响

MAP 的形成也受钙镁相对浓度的影响,当溶液

体系形成磷酸钙时,MAP 的形成被抑制^[5]。实验结果如图 3 所示。

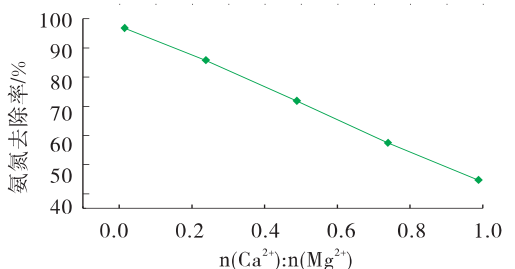


图 3 Ca^{2+} 相对浓度对氨氮去除率的影响

从图 3 可看出,随着 Ca^{2+} 相对浓度的增加氨氮去除率明显降低,这说明 Ca^{2+} 的存在对磷酸铵镁沉淀法去除废水中的氨氮有比较明显的影响^[6],而且随着 Ca^{2+} 浓度的升高,氨氮去除率降低,所以,在选择磷酸铵镁沉淀法去除氨氮时,最佳条件则应该保证 Ca^{2+} 的浓度尽可能低。

3 结 论

本文主要研究了反应比、pH、温度、 Ca^{2+} 相对含量这四个因素对磷酸铵镁沉淀法去除氨氮的影响,最终得出最佳反应比为 $n(\text{NH}_4^+):n(\text{PO}_4^{3-}):n(\text{Mg}^{2+})=1:(1.2\sim1.4):1.2$,最佳反应 pH 值为 8.5~10.0,最佳反应温度为 20~28℃, Ca^{2+} 相对含量为零。在此条件下,氨氮去除率可达到 96% 以上,基本上满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》的要求,同时也可以作为生物处理的前处理方法,为生化反应提供较好的反应环境,进而达到水质排放标准。

参 考 文 献

- [1] 张勤,杨彬彬,潘水秀,等. MAP 法处理高浓度氨氮废水技术研究进展[J]. 四川环境,2010(5):93-97.
- [2] 钟金松,闵育顺,肖贤明. 浅谈高浓度氨氮废水处理的可持续发展方向[J]. 环境科学与技术,2008,31(2):92-94.
- [3] 方建章,黄少斌. 化学沉淀法去除水中氨氮的实验研究[J]. 环境科学与技术,2002,25(5):34-35.
- [4] 史世庄,王香平,乔国强,等. 化学沉淀法脱除焦化废水中的氨氮[J]. 武汉科技大学学报(自然科学版),2004,27(1):28-30.
- [5] 陈启华,罗冬浦,梁江浩,等. 磷酸铵镁法脱除废水中氨氮的技术现状[J]. 工业水处理,2008,28(6):5-8.
- [6] 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.

(收稿日期 2013-03-27)

(编辑 张 爽)