

文章编号:1671-6833(2007)03-0061-04

化学沉淀法处理高浓度氨氮废水

高健磊¹, 胡秀玲¹, 王会芳¹, 王晓毅²

(1. 郑州大学 环境与水利学院, 河南 郑州 450001; 2. 河南省化工研究所, 河南 郑州 450052)

摘要:以 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 为沉淀剂, 用化学沉淀法处理高浓度的氨氮废水, 对影响氨氮去除的因素和各种模拟废水的工艺条件进行研究. 结果表明: 影响因素大小为 pH 值 $> n(Mg^{2+}) : n(NH_4^+) > n(PO_4^{3-}) : n(NH_4^+) >$ 初始氨氮浓度, 水质变化最佳反应条件也随着改变, 在最佳条件下, 氨氮去除率高达 99.02%.

关键词: 化学沉淀法; 高浓度氨氮; 磷酸铵镁

中图分类号: X 703 **文献标识码:** A

0 引言

高浓度氨氮废水来源广泛, 排放量大, 排放后会引起水体发黑、发臭、富营养化^[1], 其排放受到严格的控制, 经济、有效地去除废水中的高浓度氨氮越来越重要. 化学沉淀法是近年来兴起的一种新的去除高浓度氨氮的方法, 基本原理是向含有氨氮的废水中投加镁盐和磷酸盐使之生成磷酸铵镁 ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) 沉淀从而去除氨氮. 它不仅操作简单, 沉淀反应不受温度、毒物限制, 而且可以将废水中的氨氮以沉淀物的形式固定下来, 也能将磷固定下来, 沉淀物可以作为缓释肥回收^[2], 降低处理费用, 减少二次污染. 同时, 如果废水磷酸盐含量高, 只需要投加镁盐, 再投加少量磷酸盐就可以达到脱氮除磷的效果.

1 材料与方法

1.1 实验仪器及试剂

主要实验仪器: 定时变速六联搅拌器 (DBJ-621, 四三三二工厂); 分光光度计 (721 型, 上海第二分析仪器厂); 笔式酸度计 (HI98107, 北京哈纳科仪科技有限公司).

实验用的原水是在实验室用氯化铵和自来水配的模拟废水, 其氨氮浓度约为 1 475 mg/L. 实验所用其它试剂均为分析纯, 水为蒸馏水.

1.2 实验

试验分 3 个阶段, 第 1 阶段试验主要确定最

佳的沉淀剂和操作条件: 搅拌时间和搅拌速度; 第 2 阶段是在最佳沉淀剂、搅拌时间和搅拌速度的情况下, 进行正交实验, 分别考察 pH 值、初始氨氮浓度、 $n(PO_4^{3-}) : n(NH_4^+)$ 、 $n(Mg^{2+}) : n(NH_4^+)$ 对氨氮去除率的影响大小; 第 3 阶段在 1、2 阶段结论的基础上, 按照影响因素的大小对氯化铵模拟废水进行单因素实验, 得出最佳工艺条件, 并计算氨氮去除率和磷的利用率.

取 200 mL 模拟废水于烧杯中, 按适当的比例投加磷酸盐, 待完全溶解后, 用 4 mol/L 的 NaOH 和 4 mol/L 的 HCl 调整 pH 值, 再投加一定量的镁盐, 开动六联搅拌器, 保持一定转速, 达到设定时间后停止搅拌, 将混合液静置一段时间, 取上清液, 测定其中氨氮和 P 的浓度.

分析方法:

(1) 氨氮的测定采用蒸馏滴定法^[3];

(2) 磷酸盐的测定采用钼锑抗分光光度法^[3].

2 结果分析

2.1 沉淀剂和操作条件的确定

2.1.1 沉淀剂的选择

反应条件: $pH = 9.1$, $n(Mg^{2+}) : n(PO_4^{3-}) : n(NH_4^+) = 1 : 1 : 1$, 搅拌时间 10 min, 搅拌速度 150 r/min, 静置时间 30 min, 进行实验, 结果如表 1 所示. 从表 1 可知, $MgCl_2$ 和 NaH_2PO_4 与 $MgSO_4$ 和 NaH_2PO_4 组合氨氮去除效果都很差, 这是因为在 pH 为 9.1 时, $H_2PO_4^-$ 主要离解为 H^+ 和 HPO_4^{2-} ^[4],

收稿日期: 2007-04-02; 修订日期: 2007-05-10

作者简介: 高健磊 (1963-), 河南郑州人, 郑州大学副教授, 硕士生导师, 主要从事水污染控制工程理论与技术研究.

它们反应主要生成的是 $MgHPO_4$, 这时水中 pH 值一直在下降, 没有过多的 HO^- 与 $MgHPO_4$ 反应生成 $MgNH_4PO_4$. 而 MgO 和 H_3PO_4 的氨氮去除率有 42.24%, 虽然 H_3PO_4 也离解为 H^+ 和 HPO_4^{2-} [4], 但是 MgO 可以中和部分 H^+ , 维持 pH 值, 又因为 MgO 在水中的溶解度较低, 提供的 Mg^{2+} 较少, 使反应不够完全. $MgCl_2$ 和 Na_2HPO_4 与 $MgSO_4$ 和 Na_2HPO_4 组合氨氮去除率都差不多, 考虑到氨氮的去除效果和药剂费用, 选用 $MgSO_4$ 和 Na_2HPO_4 比较合理.

表 1 不同沉淀剂去除氨氮的效果
Tab.1 Effect of different precipitator on ammonia nitrogen removal

编号	沉淀剂名称	状态	残留氨氮浓度 / (mg · L ⁻¹)	氨氮去除率 / %
1	$MgCl_2$	固态	433	70.64
	Na_2HPO_4			
2	$MgCl_2$	固态	1 333	9.63
	NaH_2PO_4			
3	$MgSO_4$	固态	417	71.73
	Na_2HPO_4			
4	$MgSO_4$	固态	1 282	13.08
	NaH_2PO_4			
5	MgO	MgO 为	852	42.24
	H_3PO_4	固态		

注: 初始氨氮浓度为 1 475 mg/L

2.1.2 操作条件选择

按 $n(Mg^{2+}) : n(PO_4^{3-}) : n(NH_4^+)$ 为 1:1:1, pH 为 9.1, 加入 Na_2HPO_4 和 $MgSO_4$, 控制搅拌速度 150 r/min, 调整搅拌时间依次为 5、10、15、20 min 进行实验, 结果如表 2 所示; 然后在表 1 和表 2 的基础上, 搅拌速度依次为 100、150、200 r/min 进行实验, 结果如表 3 所示. 由表 2、表 3 可知, 从 10 min 后, 提高搅拌时间氨氮去除率提高不大, 为了缩短反应时间确定搅拌时间为 10 min. 速度 100 r/min 最佳, 氨氮去除率最高为 75.3%. 随着转速的增加, 去除率逐渐下降, 这是由于搅拌速度过大, 聚集的磷酸铵镁晶体易被打碎, 不利于较大絮体的生成, 降低沉淀的效果.

通过上面实验可知, 最好的沉淀剂是 $MgSO_4$ 和 Na_2HPO_4 , 较适合的搅拌时间为 10 min, 搅拌速度为 100 r/min, 下面的实验都按此条件进行.

万方数据

表 2 不同搅拌时间去除氨氮的效果
Tab.2 Effect of different stirred time on ammonia nitrogen removal

搅拌时间/min	初始氨氮浓度 / (mg · L ⁻¹)	残留氨氮浓度 / (mg · L ⁻¹)	氨氮去除率 / %
5	1 475	432	70.71
10	1 475	417	71.73
15	1 475	415	71.86
20	1 475	414	71.93

表 3 不同搅拌速度去除氨氮的效果
Tab.3 Effect of different stirred rate on ammonia nitrogen removal

搅拌速度 / (r · min ⁻¹)	初始氨氮浓度 / (mg · L ⁻¹)	残留氨氮浓度 / (mg · L ⁻¹)	氨氮去除率 / %
100	1 475	364	75.30
150	1 475	417	71.73
200	1 475	473	67.90

2.2 对氯化铵废水的正交实验

在确定的最佳沉淀剂和操作条件下, 根据有关文献 [4-11] 和初步实验分析, 确定本实验中 $n(Mg^{2+}) : n(NH_4^+) : n(PO_4^{3-}) : n(NH_4^+)$ 、pH 值以及废水中初始氨氮浓度为变化因素, 做一个 4 因素 3 水平的正交实验. 氨氮去除率正交实验结果如表 4 所示. 通过计算, 影响氨氮去除率因素主次为 pH 值 $> n(Mg^{2+}) : n(NH_4^+) > n(PO_4^{3-}) : n(NH_4^+) >$ 初始氨氮浓度.

2.3 单因素优化实验

2.3.1 pH 值对氨氮去除的影响

根据表 4 的结果以 $n(Mg^{2+}) : n(PO_4^{3-}) : n(NH_4^+)$ 为 1:1:1, 投加 $MgSO_4$, 待溶解后, 调整废水的 pH 值依次为 8.5、8.9、9.3、9.7、10.1、10.5、10.9、11.3, 后投加 Na_2HPO_4 进行实验, 结果如图 1. 可见: pH 值对氨氮去除率影响很大. 当 pH < 10.5 时, 磷的利用率随 pH 的升高而增加; 当 pH > 10.5 时, 磷的利用率随 pH 升高先下降再上升; 当 pH < 10.1 时, 氨氮去除率随着 pH 的升高而增加; 当 pH = 10.1 时, 氨氮去除率达到最大, 然后随 pH 升高, 氨氮的去除率反而下降. 这可能是由于磷酸铵镁溶于碱性溶液, 被固定的氨氮游离出来, 生成了更难溶的 $Mg_3(PO_4)_2$ ($K_{sp} = 9.8 \times 10^{-25}$, 25 °C) [12]. 综合考虑氨氮去除率和磷的利用率, 选择 pH = 10.1 为最佳实验条件.

表4 正交实验结果

Tab.4 Results of orthogonal experiments for ammonia nitrogen removal

序号	pH值	初始氨氮 浓度/(mg·L ⁻¹)	$n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{NH}_4^+)$	$n(\text{PO}_4^{3-}):n(\text{NH}_4^+)$	残留氨氮 浓度/(mg·L ⁻¹)	氨氮去 除率/%
1	8	505	1.0	0.8	328	35.05
2	8	1475	1.3	1.1	701	52.50
3	8	1913	1.6	1.4	692	63.80
4	9.5	505	1.3	1.4	76	84.95
5	9.5	1475	1.6	0.8	404	72.60
6	9.5	1913	1.0	1.1	403	78.90
7	11	505	1.6	1.1	38	92.50
8	11	1475	1.0	1.4	556	62.30
9	11	1913	1.3	0.8	407	78.70
K_1	151.3	212.5	176.25	186.35		
K_2	236.4	187.4	216.15	223.9		
K_3	233.5	221.4	228.9	211.05		
k_1	50.45	70.83	58.75	62.12		
k_2	78.82	62.47	72.05	74.63		
k_3	77.83	73.8	76.3	70.35		
R	28.37	11.33	17.55	12.51		

注: K_i 为各列因素水平*i*的氨氮去除率之和($i=1,2,3$); k_i 等于 $K_i/3$ ($i=1,2,3$);极差*R*是每列因素 k_i 中的最大值与最小值之差

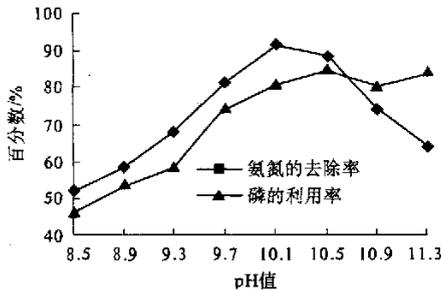


图1 pH值对氨氮去除的影响

Fig.1 Effect of pH on ammonia nitrogen removal

2.3.2 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 对氨氮去除的影响

由图1得出的结果,确定反应条件 $n(\text{PO}_4^{3-}):n(\text{NH}_4^+) = 1:1$, $\text{pH} = 10.1$, 改变 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量,实验结果见表5.

由表5可以看出,在最佳的pH值下,氨氮的去除率都到90%以上,随着 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量的增加,氨氮的去除率先上升再下降,与此相应,磷的利用率也先上升再下降.当 $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{NH}_4^+) = 1.4$ 时,氨氮去除率和磷的利用率都达到最高,水中残余氨氮和磷的含量最小,所以此条件最好.

万方数据

表5 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量对氨氮去除率的影响

Tab.5 Effect of the quantity of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ on ammonia nitrogen removal

$n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{NH}_4^+)$	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
氨氮去除率	91.6	95.16	95.5	97.15	97.18	95.78
磷的利用率	80.97	84.95	85.16	87.31	89.87	86.23

2.3.3 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 投加量对氨氮去除的影响

由图1和表5的结果,以 $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{NH}_4^+) = 1.4:1$ 投加 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,调整pH值为10.1,改变 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的量,结果如表6.从表6可知:随着 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的增加,氨氮的去除率一直上升,但是当 $n(\text{PO}_4^{3-}):n(\text{NH}_4^+) > 1.0$ 时,继续投加去除率变化缓慢.由此可见, $n(\text{PO}_4^{3-}):n(\text{NH}_4^+) > 1.0$ 加入过量的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 不能使氨氮去除率显著提高.而投加的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 越多,磷的利用率逐渐降低,残余磷的含量越大,考虑到余磷量和氨氮去除率,当 $n(\text{PO}_4^{3-}):n(\text{NH}_4^+) = 0.9$ 时是最好的.

2.3.4 最优工艺条件

综合以上实验得出用化学沉淀法处理氯化铵

表6 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 投加量对氨氮去除率的影响Tab.6 Effect of the quantity of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ on ammonia nitrogen removal %

$n(\text{PO}_4^{3-}):n(\text{NH}_4^+)$	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3
氨氮去除率	89.89	95.98	97.18	98.39	98.42	98.45
磷的利用率	97.33	96.84	89.87	86.97	80.89	72.87

模拟废水的最优工艺条件: $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{PO}_4^{3-}):n(\text{NH}_4^+) = 1.4:0.9:1.0$, pH = 10.1, 搅拌时间 10 min, 搅拌速度 100 r/min, 静置 30 min. 此条件下, 水中氨氮的含量可以从 1 475 mg/L 降到 60 mg/L 以下, 去除率达 95% 以上.

表7 模拟废水的实验结果

Tab.7 Results of artificial wastewater experiment

废 水	氨氮的浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	最佳反应条件			剩余氨氮浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氨氮去除率/%	磷的利用率/%
		pH 值	$n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{PO}_4^{3-}):n(\text{NH}_4^+)$				
氯化铵废水	1 475.0	10.1	1.4:0.9:1.0		59.30	95.98	96.84
碳酸铵废水	1 743.2	10.1	1.2:1.0:1.0		17.04	99.02	99.78
硫酸铵废水	1 478.9	10.1	1.2:1.1:1.0		99.17	93.29	97.35
氨水配的废水	1 703.6	10.5	1.2:1.0:1.0		23.50	98.62	99.86

3 结论

(1) 在几种沉淀剂组合中, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 处理效果最好, 通过正交实验, 得出化学沉淀法处理高浓度氨氮废水影响因素大小的顺序: pH 值 $n(\text{Mg}^{2+}) > n(\text{NH}_4^+) > n(\text{PO}_4^{3-}):n(\text{NH}_4^+) >$ 初始氨氮浓度.

(2) 通过单因素实验, 得出处理氯化铵模拟废水的最适宜的工艺条件为: $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{PO}_4^{3-}):n(\text{NH}_4^+) = 1.4:0.9:1.0$, pH = 10.1, 搅拌时间 10 min, 搅拌速度 100 r/min, 静置 30 min.

(3) 对硫酸铵、碳酸铵、氯化铵、氨水 4 种不同铵盐配制的废水进行处理, 得出化学沉淀法对不同的铵盐废水最佳工艺条件有所不同, 去除率也有所差别, 但是去除效果都达到 90% 以上.

参考文献:

- [1] 谢伟平. 废水中氨氮去除与利用[J]. 环境导报, 1999(1): 14-15.
- [2] STRATFUL I, SCRIMSHAW M D, NLESTER J. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate[J]. Wat. Res., 2001, 35(17): 4191-4199.
- [3] 国家环保局. 水和废水监测分析方法(第3版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998.
- [4] 钟理, 严益群. 化学沉淀法去除废水中氨氮及其

2.4 对几种模拟废水的工艺实验

在以上实验的基础上, 对不同铵盐($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、氨水)配成的废水进行实验.

从表7可看出化学沉淀法适合高浓度氨氮废水的处理, 对于不同铵盐配制的模拟废水, 在最佳的反应条件下氨氮去除率都达到了93%以上, 尽管水的剩余氨氮浓度还不能达标, 但是可以大大缓解后续处理中氨氮去除的压力. 同时由于水质不同, 最佳反应条件和氨氮去除率都有所差异.

机理的研究[J]. 广州化工, 1999, 27(3): 38-41.

- [5] 赵庆良, 李湘中. 化学沉淀法去除垃圾渗滤液中的氨氮[J]. 环境科学, 1999, 20(5): 90-92.
- [6] 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.
- [7] CHIMENOSAJ M, FERNÁNDEZA A I, VILLALBAA G, et al. Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting from the process of cochineal extraction using MgO-containing by-product[J]. Wat. Res., 2003, 37: 1601-1607.
- [8] LI X Z, ZHAO Q L, HAO X D. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation[J]. Waste Management, 1999, 19: 409-415.
- [9] OLCAY Tunay, ISIK K, PERIN O, et al. Ammonia removal magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewater[J]. Wat. Sci. Tech., 1997, 36(2-3): 225-228.
- [10] 陈连龙, 魏瑞霞, 陈金龙. 化学沉淀法去除煤气废水中氨氮的研究[J]. 化工环保, 2004, 24(5): 313-316.
- [11] 黄稳水, 王继徽, 刘小澜, 等. 磷酸铵镁预处理高浓度氨氮废水的研究[J]. 工业水处理, 2003, 23(10): 34-36.
- [12] 全武刚, 王继徽. 磷酸铵镁除磷脱氮技术[J]. 工业用水与废水, 2002, 33(5): 4-6.

(下转第86页)

- [5] 张占松, 蔡宣三. 开关电源的原理与设计[M]. 北京: 电子工业出版社, 2004. 35.
- [6] 高金峰, 赵 坤, 吴振军. 应用组合参数控制改善开关电源模式电源 EMC 研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2003, 24(1): 58-62.

A Novel Control Circuit Based on the Single - stage Electronic Ballast

GAO Jin - feng, ZHOU Cheng - hu

(School of Electrical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Based on the integration of a half - bridge resonant inverter and a Buck - Boost active power - factor - correction converter, a single - stage electronic ballast for fluorescent lamps' switch not only had to withstand the maximum voltage of both of them, but also had to withstand the high currents of input and output stages. For this reason, a high quality control circuit is imperative. In this paper, we presented a new control circuit, which rose and fell faster and could fall to zero. Integrated with this control circuit, the MOS switch could perform longer and its turn-on and turn-off times and switching losses could reduced. The ballast's effect and power - factor would increase up to 91% and beyond 0.99 respectively.

Key words: electronic ballast; control circuit; MOS switch dissipation; high power factor; self - oscillating control

(上接第 64 页)

Treatment of Ammonia Nitrogen Wastewater with High Concentration by Chemical Precipitation

GAO Jian - lei¹, HU Xiu - ling¹, WANG Hui - fang¹, WANG Xiao - yi²

(1. School of Environment and Water Conservancy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Institute of Chemical Engineering of Henan Province, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Chemical precipitation is applied to treat high concentration of ammonia nitrogen wastewater by using Na_2HPO_4 and MgSO_4 . A lab-scale study is conducted to optimize the reaction and determine the sequence of factors. The result shows that the sequence of factor is: $\text{pH} > n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{NH}_4^+) > n(\text{PO}_4^{3-}) : n(\text{NH}_4^+) > \text{original } \text{NH}_4^+ - \text{N}$. The optimal reaction is changed with different water qualities. The removal rate of ammonia nitrogen is up to 99.02% on the optimal condition.

Key words: chemical precipitation; high concentration of ammonia nitrogen; magnesium ammonia phosphate