

化学法除去废水中氨的研究

王玉萍, 彭盘英, 陈毓超, 崔世海

(南京师范大学化学与环境科学学院, 南京, 210097)

[摘要] 研究了用化学法去除废水中的氨: 用 $Mg(OH)_2 + H_3PO_4$ 作沉淀剂, 在 pH 为 9~11 范围内使废水中的氨形成复合肥 $MgNH_4PO_4$, 一定配比下, 氨的去除率可达 95%。探讨了该反应的反应机理及不同 $Mg(OH)_2$: H_3PO_4 配比、不同 pH 值对氨去除率的影响。

[关键词] 氨; 化学沉淀法; 废水处理

[中图分类号] TQ085.2; [文献标识码] B; [文章编号] 1008-1925(2001)01-0073-04

0 引言

我国许多化工生产中每年有大量的含氨废水排到环境中, 如化肥业、各类家禽饲养场或屠宰场的废水中都含有大量氨。当自然水体中氨氮含量超过 0.2~0.3 mg/L 时, 就会导致水体的富营养化, 某些特性藻类异常增殖, 使水质恶化。目前我国采用的几种除氨氮方法如合成消化法、离子交换法、臭氧氧化法、空气和蒸汽气提法及吸附等方法均有某些不足。如气提法必须进行后处理, 否则会产生二次污染; 离子交换和吸附由于受到过程平衡关系的影响, 不可能除去废水中微量的氨; 臭氧氧化法成本高, 不易被生产厂接受使用。本文采用化学沉淀法, 即在一定条件下将沉淀剂 $Mg(OH)_2 + H_3PO_4$ 加到废水中, 使之形成 $MgNH_4PO_4$ 沉淀, 既除去废水中的氨, 同时沉淀物本身又是一种复合肥, 可实现废物回收利用, 降低处理成本。本文探讨了化学法除去废水中氨的实验条件及反应机理, 为该法实现工业化打下基础。

1 实验部分

1.1 仪器和药品

仪器: 氨气敏电极; PHS-3C 精密 pH 计。

药品: 0.1 mol/L、1 mol/L NH_4Cl ; 0.6 mol/L、1.2 mol/L H_3PO_4 ; 1.2 mol/L NaOH; 均采用分析纯试剂配制。

1.2 氨沉淀剂及含氨废水的制备

氨沉淀剂: $MgCl_2$ 和 NaOH 溶液加到烧杯中, 一边搅拌, 一边加入一定量的 H_3PO_4 , 生成一种完全不溶于水的絮凝剂, pH 值不同, 得到的混合物组成不同。

含氨废水: (1) 实验室配置: 一定量的纯 NH_4Cl 溶于蒸馏水中; (2) 来源于无机实验废液。

1.3 实验方法

将含氨废水和氨沉淀剂加入烧杯中, 搅拌下用 NaOH 溶液调节溶液的 pH, 静止、过滤、调

收稿日期: 2000-09-10

作者简介: 王玉萍, 1963-, 女, 南京师范大学化学与环境科学学院副教授, 硕士, 主要从事工业三废处理及资源化研究。

节滤液的 pH 为 12, 用氨气敏电极测定滤液中的氨浓度.

2 结果与讨论

2.1 工作曲线

分别取 1.0 mol/L 氨标准液 0.1、1、2、4、8、16 mL 按实验方法加入沉淀剂, 静止过滤后调节滤液的 pH, 测定其相应的毫伏值, 以 $\lg[\text{NH}_4^+]$ 为横坐标, mV 值为纵坐标作工作曲线见图 1. 从图中可知, 在浓度为 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$ mol/L 范围内, 线性关系较好.

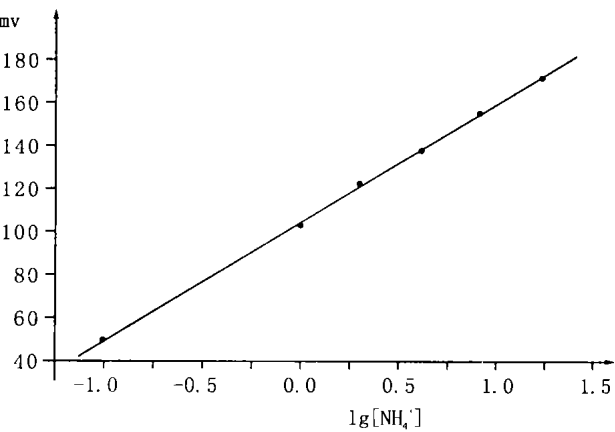


图 1 标准曲线

2.2 给定氨初始浓度和沉淀剂配比时, pH 对氨去除率的影响

表 1 不同沉淀剂浓度时氨的去除率

pH	Mg(OH) ₂ 0.15 mol/L		H ₃ PO ₄ 0.15 mol/L		Mg(OH) ₂ 0.1 mol/L		H ₃ PO ₄ 0.1 mol/L		Mg(OH) ₂ 0.05 mol/L		H ₃ PO ₄ 0.05 mol/L		Mg(OH) ₂ 0.025 mol/L		H ₃ PO ₄ 0.025 mol/L	
8.00		97.20				96.97				96.97					86.91	
9.00		98.44				98.23				97.83					86.91	
10.00		98.64				97.43				97.08					89.36	
11.00		93.59				92.38				90.18					84.58	
12.00		71.62				65.56				68.59					74.47	

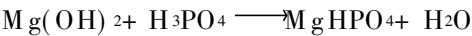
(氨的初始浓度为 0.025mol/L)

上述结果表明, pH= 12 时, 氨去除率较低, 而 pH= 9~ 11 时, 氨去除率较高. 这是因为除氨的主要反应为下列方程式:

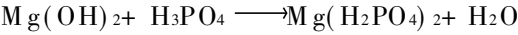


若 $[\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}]$ 大于溶度积 K_{SP} 则反应向左移动, 废水中的氨可通过沉淀法除去.

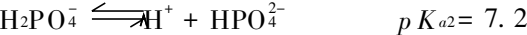
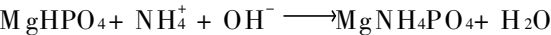
在中性和碱性时, 沉淀剂在溶液中进行下列反应:



在酸性和中性时, 沉淀剂在溶液中进行下列反应:

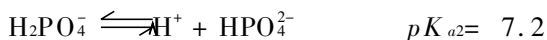
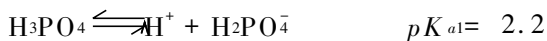


H₃PO₄ 在 pH = 9~ 11 时, 主要离解为 H⁺ 和 HPO₄²⁻, 即沉淀剂中主要得到 MgHPO₄, 在此条件下, 溶液中除氨反应的主要方程式为:



即在此 pH 范围内最有利于氨的去除.

在酸性条件下,沉淀剂主要得到的产物是 $Mg(H_2PO_4)_2$, 而



由于此时溶液中 PO_4^{3-} 的浓度非常小,由方程(1)可知,不利于 $MgNH_4PO_4$ 的生成.在强碱性条件下,沉淀剂 $Mg(OH)_2 + H_3PO_4$ 的主要产物是 $Mg_3(PO_4)_2$, 其 $K_{sp} = 9.8 \times 10^{-25}$, 这样溶液中几乎不存在 Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} , 且 pH 很高时, Mg^{2+} 和 OH^- 易产生 $Mg(OH)_2$ 沉淀,进一步消耗 Mg^{2+} , 而 NH_4^+ 几乎全部转化为 NH_3 分子,溶液中几乎没有 NH_4^+ , 所以当 pH > 12 时,废水中的氮几乎无法用沉淀法除去.

2.3 给定氮的初始浓度时,沉淀剂对比对氮去除率的影响

表2 不同 H_3PO_4 浓度时氮的去除率

氮去除率/%	H_3PO_4 的浓度/(mol/L)
98.37	0.1
99.34	0.15
99.68	0.2
99.64	0.3

(pH=10; 氮的初始浓度为 0.025 mol/L; $Mg(OH)_2$ 的浓度为 0.1 mol/L)

从方程(1)可知,产生 $MgNH_4PO_4$ 沉淀的最佳配比为 $Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-}$ 为 1 : 1 : 1, 但为了使水中的氮有效的除去,溶液中的 Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} 浓度应尽可能高些,这样可保证反应终了时滤液中剩余 NH_4^+ 的浓度尽可能的低.但是由于在 pH=9~11 时:



两反应在相同 pH 时, H_3PO_4 与 $Mg(OH)_2$ 的初始浓度相同时,溶液中 $[PO_4^{3-}]$ 小于 $[Mg^{2+}]$, 故在本实验条件下,为使 Mg^{2+} 和 PO_4^{3-} 的比值接近 1 : 1, 初始的 H_3PO_4 的浓度应大于 $Mg(OH)_2$ 的浓度.由表中数据可知,实验结果与理论相符合.

2.4 沉淀剂的配比给定时,氮的初始浓度对氮去除率的影响

表3 不同氮初始浓度时的去除率

NH_4^+ 初始的浓度/(mol/L)	氮的去除率/(mol/L)
0.025	99.68
0.05	98.55
0.2	58.89

(pH=10; H_3PO_4 : $Mg(OH)_2$ = 0.2 mol/L : 0.1 mol/L)

2.5 实际水样的效果实验

表4 水样实验效果

样号	废水性质		处理后氮的含量 /(mol/L)	氮去除率 /%
	颜色	氮含量/(mol/L)		
1	红棕色	0.04365	3.8×10^{-4}	99.13
2	淡红色	0.01230	5.7×10^{-4}	95.38

从实验结果可见该法处理废水中微量的氮效果较好,滤液中氮含量 1 号为 6.5 mg/L, 2 号为 9.7 mg/L, 均小于工业废水中氮氮的排放标准(25 mg/L).

2.6 其它沉淀剂

本文试验了 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{MgO} + \text{H}_3\text{PO}_4$ 、 MgO 作沉淀剂, 在 $\text{pH} = 8 \sim 12$ 时范围内氨去除率为 $21 \sim 40\%$, 效果较差. 这是因为它们与 NH_4^+ 不能形成像 MgNH_4PO_4 一样的溶度积较小的产物.

本文采用 $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ 为沉淀剂, 在 $\text{pH} = 9 \sim 11$ 范围内, 将废水中的氨以复合肥 MgNH_4PO_4 的形式析出, 氨的去除率 $> 95\%$, 实际水样的试验结果表明, 处理后的废水中氨的含量达到工业废水氨氮的排放标准.

[参考文献]

- [1] Tunay O, *et al.* Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate in industrial wastewaters [J]. Wat Sci Technol, 1997, 36(2 ~ 3): 399 ~ 406
- [2] 原丁. 氮肥工业中氨氮废水治理技术进展[J]. 化工环保, 1995, 15(2): 73 ~ 77
- [3] 赵庆良, 李湘中. 化学沉淀法去除垃圾渗滤液中的氨氮[J]. 环境化学, 1999, 20(5): 90 ~ 92

Ammonia Removal from Wastewater by Chemical Precipitation

WANG Yuping, PENG Panying, CHEN Yuchao, CUI Shihai

(College of Chemistry and Environment Science, Nanjing Normal University, Nanjing, 210097, PRC)

Abstract: Ammonia in wastewater can be removed by using chemical precipitants $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and H_3PO_4 to form a composite fertilizer MgNH_4PO_4 , with the removal ratio of ammonia above 95% under the optimal conditions. The effects of pH value, precipitant constitutions and the initial concentration of ammonia in the wastewater on ammonia removal efficiency are discussed.

Key words: ammonia; chemical precipitation; wastewater treatment

[责任编辑: 严海琳]

(上接第 39 页)

Integrated Discovering Technology of Case-Based Reasoning and Rule Induction

Xing Naining¹, Gao Hongmei², Sun Zhihui²

(1. College of Mathematics and Computer Science, Nanjing Normal University, Nanjing, 210097, PRC)

(2. Department of Computer Science and Engineering, Southeast University, Nanjing, 210096, PRC)

Abstract: In this article a new discovering technology is put forward that integrates case-based reasoning and rule-induction. The result of RI is used to assign the weight for each attribute of a new case in order to improve the retrieve efficiency in CBR.

Key words: case-based reasoning; rule induction; case retrieve; relevant weight; similarity measurement

[责任编辑: 刘健]