

MAP法去除焦化废水氨氮

郝瑞刚¹, 谭燕妮¹, 陈春燕²

(1. 中北大学分校环境工程系, 山西太原, 030008; 2. 河北工程大学城建学院, 河北邯郸, 056001)

摘要: 介绍了焦化废水中氨氮的组成和 MAP 法去除焦化废水氨氮的原理。研究了 pH 值、反应温度、反应时间、沉淀时间和 (Mg^{2+}) (NH_4^+) (PO_4^{3-}) 对氨氮脱除效果的影响。结果表明, 在 pH 为 9.5、水温为 25℃、反应时间为 20 min、沉淀时间为 15 min、 (Mg^{2+}) (NH_4^+) (PO_4^{3-}) 为 1:1:1 时对焦化废水中的氨氮有较好的去除效果。

关键词: 焦化废水; 氨氮去除率; 化学沉淀; 磷酸氨镁

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

1 焦化废水氨氮处理的意义

焦化废水是煤高温裂解得到焦炭和煤气并在生产过程中回收加工焦油、苯等副产品过程中产生的。焦化废水中含有大量的氨氮, 并且成分复杂。主要有无机物和有机物两大类。无机物一般以铵盐形式存在, 包括 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4HCO_3 、 NH_4CN 、 NH_4HS 、 NH_4SCN 等; 有机物以酚类化合物为主, 包括苯酚及其酚的同系物, 以及萘、蒽、苯并芘等多环类化合物, 还有杂环类化合物, 包括二氮杂苯、氮杂菲、吡啶、喹啉、吲哚等。

我国有许多不同规模的焦化厂, 产生大量的高浓度氨氮废水。这些氨氮排入水体, 特别是流动较缓慢的湖泊、海湾, 容易引起水中藻类及其他微生物大量繁殖, 形成富营养化污染, 造成饮用水的异味, 严重时还使水中的溶解氧下降, 鱼类大量死亡, 甚至会导致湖泊的干涸。氨氮还使给水消毒和工业循环水杀菌处理过程增大了用氯量; 对某些金属, 特别是对铜具有腐蚀性; 当污水回用时, 水中的氨氮可以促进管道和用水设备中微生物的繁殖, 形成生物垢, 堵塞管道和用水设备, 并影响换热效率。因此, 焦化废水氨氮处理势在必行。

2 实验部分

2.1 实验原理

MAP 脱氮, 就是向含 NH_4^+-N 的废水中添加 PO_4^{3-} 、 Mg^{2+} , 使其发生化学反应, 生成 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (简称 MAP) 沉淀, 而将废水中的氨氮脱除的方法。其主要化学反应如下:



磷酸铵镁微溶于冷水, 溶度积为 2.5×10^{-13} , 所以采用 MAP 法可将 NH_4^+-N 脱除到很低的水平。磷酸铵镁的养分比其他可溶肥的释放速率慢, 可以作缓释肥 (SRF), 具有肥效利用率高, 施肥次数少, 同时不会出现化肥灼烧的优点, 从而达到废物综合利用的目的。

2.2 实验原料

2.2.1 焦化废水

实验所用废水取自太原市某焦化厂, 其水质 COD 约为 3 900 mg/L, pH 为 9.0~10.0, NH_4^+ 为 610.2 mg/L, 呈褐色, 有较多的固体悬浮颗粒。

2.2.2 实验试剂

NaOH, Na_2HPO_4 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 硫酸, 磷酸。

2.3 实验方法

将 200 mL 的焦化废水置于 500 mL 烧杯中, 加入化学试剂 Na_2HPO_4 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 边搅拌边加入一定浓度的 NaOH 调节 pH 值。静置后取其上清液测定氨氮浓度。氨氮浓度采取一定量水样, 调节 pH 在 6.0~7.4 范围, 加入氯化镁呈微碱性。加热蒸馏, 释出的氨用硫酸吸收。取全部吸收液, 以甲基红—亚甲蓝为指示剂, 用碱标准溶液滴定。根据酸、碱标准溶液消耗量, 按下式计算水样中的氨氮质量浓度:

$$\rho(\text{氨氮}) = \frac{(2V_1 - V_2) \times 0.1 \times 18 \times 1000 \times M}{V}$$

式中: V_1 为滴定水样消耗的体积, mL; V_2 为空白试验消耗的体积, mL; M 为碱标准溶液浓度, mol/L; V 为水样体积, mL; 18 为氨氮 (NH_4^+) 摩尔质量, g/mol。

表 1 正交实验设计及氨氮去除率结果分析

序号	A(pH 值)	B 温度	C 沉淀时间	D 静置时间	Er(Mg ²⁺) r(NH ₄ ⁺) r(PO ₄ ³⁻)	去除率/%
1	1(8.0)	1(20)	1(10 min)	1(10 min)	1(1.25 1 1)	16.06
2	1(8.0)	2(25)	2(15 min)	2(15 min)	2(1 1 1)	34.04
3	1(8.0)	3(30)	3(20 min)	3(20 min)	3(1.25 1.25 1)	35.99
4	1(8.0)	4(35)	4(25 min)	4(25 min)	4(1 1.25 1.25)	20.72
5	2(9.0)	1(20)	2(15 min)	3(20 min)	4(1 1.25 1.25)	32.11
6	2(9.0)	2(25)	1(10 min)	4(25 min)	3(1.25 1.25 1)	55.75
7	2(9.0)	3(30)	4(25 min)	1(10 min)	2(1 1 1)	76.47
8	2(9.0)	4(35)	3(20 min)	2(15 min)	1(1.25 1 1)	77.83
9	3(9.5)	1(20)	3(20 min)	4(25 min)	2(1 1 1)	83.78
10	3(9.5)	2(25)	4(25 min)	3(20 min)	1(1.25 1 1)	74.19
11	3(9.5)	3(30)	1(10 min)	2(15 min)	4(1 1.25 1.25)	81.56
12	3(9.5)	4(35)	2(15 min)	1(10 min)	3(1.25 1.25 1)	74.97
13	4(10.0)	1(20)	4(25 min)	2(15 min)	3(1.25 1.25 1)	73.45
14	4(10.0)	2(25)	3(20 min)	1(10 min)	4(1 1.25 1.25)	78.61
15	4(10.0)	3(30)	2(15 min)	4(25 min)	1(1.25 1 1)	78.70
16	4(10.0)	4(35)	1(10 min)	3(20 min)	2(1 1 1)	78.45
R	51.92	16.81	14.06	11.54	17.94	

变成游离 NH₃，不利于焦化废水中氨氮沉淀。

3 实验结果及讨论

影响焦化废水氨氮脱除效果的因素很多，根据焦化废水的性质和化学反应原理，pH、化学沉淀剂投加比例和反应温度是氨氮去除的关键因素。本实验采用正交试验方法，以氨氮去除率为考虑指标，确定最佳工艺条件。正交实验设计及结果见表 1。

从表 1 的计算结果看出，极差 R 的分布值为 51.92, 16.81, 14.06, 11.54, 17.94。由此可以将各个影响因素排序为 A>E>B>C>D，即 pH 值对氨氮去除效果影响最大，次之为废水的水温和化学沉淀剂的投加量，反应时间和沉淀时间影响最小。

3.1 pH 对氨氮去除的影响

图 1 为 pH 值与氨氮去除率关系曲线。从图 1 看出，pH 为 8.0-9.5 时氨氮去除率呈逐渐增加的趋势，当 pH 值超过 9.5 时，去除率开始下降。由此可以知道最佳的 pH 值为 9.5 左右。

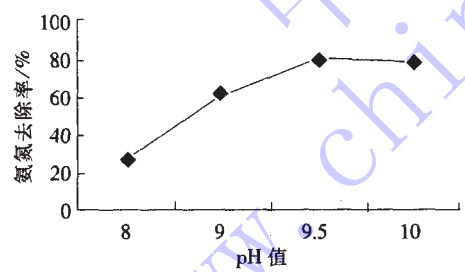


图 1 pH 值与氨氮去除率关系曲线

从理论上分析，当 pH<8 时溶液中的 PO₄³⁻ 浓度很低，不利于 MgNH₄PO₄ 的生成，而主要生成 Mg H₂PO₄ 2；当 pH 值过高时，在强碱性溶液中生成比 MgNH₄PO₄ 更难溶的 Mg₃ (PO₄)₂ 沉淀，并且此时溶液中 NH₄⁺

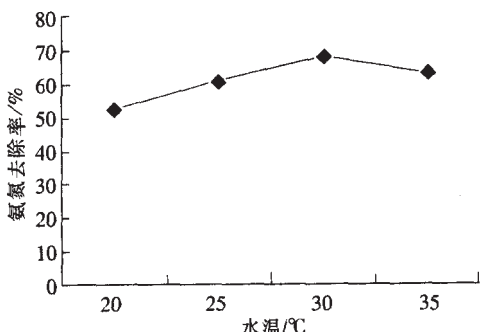


图 2 水温与氨氮去除率关系曲线

3.2 温度对氨氮去除的影响

在 4 个不同温度下进行实验，从实验结果（见图 2）可知，温度对去除效果的影响比较大，随着温度升高，氨氮的去除效果增加。但是，当温度超过 30 时，氨氮去除率反而减小，处理效果下降。这是由于温度影响 NH₄OH 和 HPO₄²⁻ 的电离平衡以及 MgNH₄PO₄ 的离解所引起的，随温度升高，生成的沉淀物有一定溶解。在本实验条件下水温为 25 -30 之间时的氨氮去除效果最好。

3.3 反应时间和沉淀时间对氨氮脱除率的影响

随着反应时间增加，氨氮的脱除效果应该越来越好，呈上升的趋势，但是从实验结果（见图 3）中知道，反应时间与氨氮去除率曲线上下有波动，但是波动不大。从图 3 看出反应时间取 20 min 为最佳。在反应初期，由于氨氮浓度高，反应动力很大，反应速度也很快。但是随着氨氮浓度的降低，反应速度越来越慢，反应时间超过 20 min 后，氨氮去除率已经趋向稳定，经检验 20min 后的去除差异不显著。

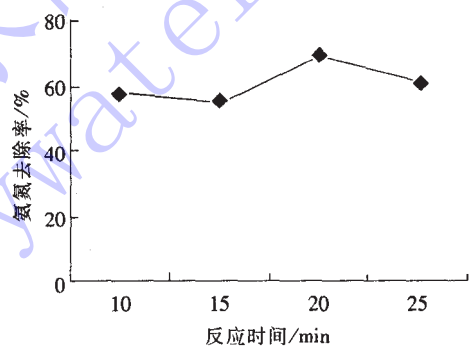


图 3 反应时间与氨氮去除率关系曲线

随着沉淀时间的增加，沉淀效果虽然越来越好，但是从实验结果（见图 4）看，沉淀时间与氨氮去除率关系曲线上下波动，但是波动不大，比较平滑。所以沉淀时间对 NH₄⁺-N 的脱除效果影响并不大，沉淀 15min 即可。

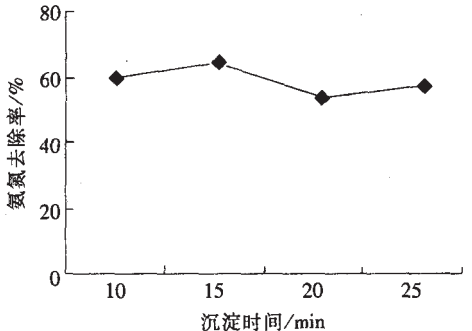


图 4 沉淀时间与氨氮去除率关系曲线

3.4 Mg²⁺和 NH₄⁺及 PO₄³⁻三者的配比对氨氮去除的影响

化学沉淀反应是一个离子反应，加入的可溶性镁盐和磷酸盐必须按废水中所含的氨氮当量投加，所得的磷酸铵镁才能比较容易地从溶液中通过沉降分离出来。r(Mg²⁺) r(NH₄⁺) r(PO₄³⁻) 与氨氮去除率关系曲线见图 5。从图 5 中看出，应该按化学计量量 (Mg²⁺) (NH₄⁺) (PO₄³⁻) =1 1 1 添加 MgCl₂·6H₂O 和 NaHPO₄·12H₂O，氨氮脱除效果最佳。

4 结语

(1) 磷酸铵镁沉淀法脱出焦化废水中的氨氮是可行的，并且沉淀产物可以作为化学肥料使用，达到废物综合利用的目的。

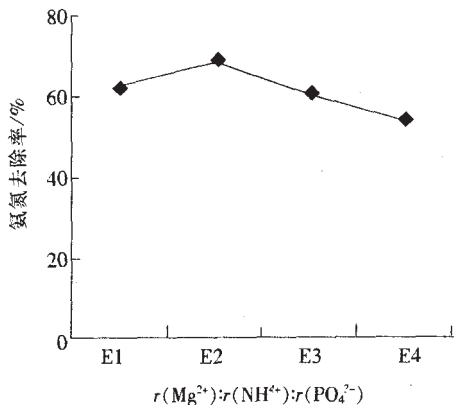


图5 $r(\text{Mg}^{2+}) : r(\text{NH}_4^+) : r(\text{PO}_4^{3-})$ 与氨氮去除率关系曲线

(2) 影响焦化废水氨氮去除效率的因素 pH 值、温度、反应时间、沉淀时间、 $(\text{Mg}^{2+}) : (\text{NH}_4^+) : (\text{PO}_4^{3-})$ 中, pH 值对氨氮的脱除效果影响最大, 其次是温度和 $(\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-})$, 反应时间和沉淀时间对氨氮脱除的影响最小。

(3) 实验结果表明, MAP 法去除焦化废水中氨氮的最佳工艺条件

为: pH 值为 9.5, 水温为 25℃, 反应时间为 20 min, 沉淀时间为 15 min, $r(\text{Mg}^{2+}) : r(\text{NH}_4^+) : r(\text{PO}_4^{3-}) = 1 : 1 : 1$ 。

参考文献

- [1] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测 [M]. 修订版. 北京: 高等教育出版社, 1995: 72-74; 381-385.
- [2] 钟理, 詹怀宇, Hill D O. 化学沉淀法除去废水中的氨氮及其反应的探讨 [J]. 重庆环境科学, 2000, 22(6): 54-56.
- [3] 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): 27-30.
- [4] 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.
- [5] 孙体昌, 张建业, 松全元. 废水中氨氮沉淀的影响因素 [J]. 北京科技大学学报, 2004, 26(1): 11-14.
- [6] 刘小澜, 王继徽, 黄稳水, 等. 化学沉淀法去除焦化废水中的氨氮 [J]. 化工环保, 2004, 24(1): 46-49.

(责任编辑: 薛培荣)

第一作者简介: 郝瑞刚, 男, 1977 年生, 2001 年毕业于太原理工大学环境工程专业, 助教, 中北大学分校环境工程系, 山西省太原市, 030008.

Removal of Ammonium Nitrogen from Coking Wastewater by MAP Process

HAO Rui-gang, TAN Yan-ni, CHEN Chun-yan

ABSTRACT: This paper introduces the composition of the ammonia nitrogen and the principle of removing the ammonia nitrogen from the coking wastewater by using MAP process, analyzes on the effects of pH value, the reaction temperature, the time of precipitation, and the ratio of $\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-}$ on the removal of ammonium nitrogen. The experimental results demonstrates that when the pH value is about 9.5 at the conditions of the water temperature of 25℃, the reaction time of 20 minutes, precipitation time of 15 minutes and the ratio of Mg^{2+} , NH_4^+ and PO_4^{3-} is controlled at 1 : 1 : 1, ammonium nitrogen is effectively removed.

KEY WORDS: coking wastewater; ammonia nitrogen removing ratio; chemical precipitation; magnesium ammonium phosphate