

# MAP 化学沉淀法处理氨氮废水的工艺研究

文艳芬<sup>1</sup>, 唐建军<sup>2</sup>, 周康根<sup>1</sup>

(1.中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083;

2.深圳职业技术学院 建筑与环境工程学院, 广东 深圳 518055)

**摘要:** 以氯化镁和磷酸氢二钠为沉淀剂, 研究了磷酸铵镁(MAP)化学沉淀法去除模拟废水中氨氮的工艺条件。结果表明: MAP 化学沉淀法对初始质量浓度为 500~10 000 mg/L 的氨氮废水有很好的适应性, 能达到去除水体中高浓度氨氮的目的。氨氮初始浓度、pH 值、反应温度、反应时间、沉淀剂投加比例等操作条件, 对氨氮的去除率有明显影响, 在实际操作中, 控制反应温度为 25~35 ℃, pH 值为 10, 镁、氮、磷的量比为 1.2:1:1.2 较适宜, 在此条件下反应 20 min, 对初始质量浓度为 1 000 mg/L 的氨氮废水的去除率达 98.7%。

**关键词:** 氨氮废水; 沉淀; 磷酸铵镁

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1009-2455(2008)06-0033-04

## Treatment of ammonia-nitrogen containing wastewater by MAP chemical precipitation

WEN Yan-fen<sup>1</sup>, TANG Jian-jun<sup>2</sup>, ZHOU Kang-gen<sup>1</sup>

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. School of Construction and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China)

**Abstract:** With magnesium chloride and sodium hydrogen phosphate as precipitator, the process condition for magnesium ammonium phosphate(MAP) chemical precipitation removing ammonia-nitrogen from simulant wastewater was studied. The results showed that: ammonia-nitrogen with initial mass concentration of 500 - 10 000 mg/L in wastewater could be effectively removed by MAP chemical precipitation, and the process showed excellent adaptability; the operation conditions, including initial mass concentration of ammonia-nitrogen, pH value, reaction temperature, reaction time and concentration ratio of precipitator have apparent influence on ammonia-nitrogen removal. In actual operation, it is appropriate to control the operation conditions of temperature as 25 - 35 ℃, pH value as 10,  $n(\text{Mg}) : n(\text{N}) : n(\text{P})$  as 1.2 : 1 : 1.2, as thus, the removal rate of ammonia-nitrogen with initial mass concentration of 1 000 mg/L in wastewater can be 98.7% after a 20 min reaction.

**Keywords:** ammonia-nitrogen containing wastewater; precipitation; magnesium ammonium phosphate

氨氮是水相环境中氮的主要存在形态, 是引起水体富营养化和污染环境的一种重要污染物质, 目前我国几乎所有的受污染水域中, 氨氮都是主要污染物之一。由氨氮污染而导致的水体富营养化问题已严重危害农业、渔业及旅游业等诸多行业, 也对饮水卫生和食品安全构成了巨大威胁, 成为制约我国经济发展的重要因素<sup>[1]</sup>。

目前常用的氨氮废水处理技术包括活性炭<sup>[2]</sup>或沸石吸附法<sup>[3]</sup>、空气吹脱法、生物脱氮法<sup>[4-5]</sup>及化

学沉淀法<sup>[6-7]</sup>等, 但在实际应用过程中, 这些处理方法受到种种因素的制约, 有其特定的适用范围或局限性。

化学沉淀法处理氨氮废水则具有工艺简单、处理对象广泛及沉淀物可做肥料等优势, 该法已日益受到重视, 得到了国内外学者的广泛研究。其原理是往含氨氮废水中加入沉淀剂  $\text{MgCl}_2$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50674100)

收稿日期: 2008-06-06; 修回日期: 2008-08-18

与  $\text{NH}_4^+$  反应生成  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  沉淀 (简称 MAP), 从而实现从废水中去除氨氮污染<sup>[8]</sup>。

化学沉淀法已有工业化应用的范例, 但沉淀工艺条件, 如 pH 值、沉淀药剂、反应时间等, 对氨氮去除效果有很大影响。为此, 本文以实验室模拟氨氮废水作为研究对象, 系统考察各种操作条件对氨氮去除效果的影响, 以期指导实际生产。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验水质与方法

用定量  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (AR) 配制体积 200 mL、 $\text{NH}_3\text{-N}$  浓度一定的模拟废水, 并依次投加定量的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (AR) 及  $\text{MgCl}_2$  (AR); 恒温下磁力搅拌一定时间, 并在反应过程中用浓度为 5 mol/L 的 NaOH 溶液调节反应体系至预定 pH 值; 反应结束后静置一段时间, 取上清液测定 N、P, 以计算氨氮去除率及剩余浓度等。

### 1.2 分析方法

氨氮用纳氏试剂光度法测定,  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  采用钼锑抗分光光度法测定<sup>[9]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氨氮初始浓度的影响

图 1 表示氨氮初始质量浓度在 500 ~ 10 000 mg/L 范围内变化时对氨氮沉淀效果的影响, 其中试验固定条件: 温度为 25 ℃、pH 值为 10、沉淀剂添加比例  $n(\text{Mg}) : n(\text{N}) : n(\text{P}) = 1 : 1 : 1$ 、反应时间 20 min。

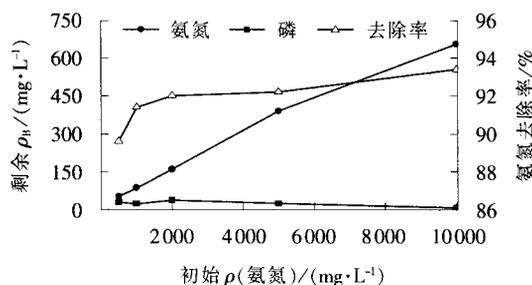


图 1 氨氮初始浓度的影响

Fig. 1 Influence of initial mass concentration of ammonia-nitrogen

图 1 表明, 当氨氮初始质量浓度为 500 mg/L 时, 氨氮的去除率是 89.6%, 且随初始浓度的增加, 氨氮的去除率逐渐升高。由此可见以 MAP 化学沉淀法处理氨氮废水时对其初始浓度有广泛的适用性, 而且适合于处理高氨氮浓度废水。同时也可看出, 当氨氮初始质量浓度是 2 000 mg/L 时, 剩

余氨氮的质量浓度为 159.5 mg/L, 初始质量浓度为 10 000 mg/L 时, 剩余氨氮的质量浓度则更高, 达 656.6 mg/L, 这显然不能达到排放标准。因此认为, 考虑到生物法无法适应高浓度氨氮废水的缺点, 可以利用 MAP 化学沉淀法与生物法结合, 即以沉淀法作为生物法的预处理, 将高浓度的氨氮降到适宜于生物处理的浓度, 再采用生物法处理。

### 2.2 pH 值的影响

图 2 表示 pH 值的影响, 试验固定条件: 氨氮初始质量浓度 1 000 mg/L、温度 25 ℃、沉淀剂添加比例  $n(\text{Mg}) : n(\text{N}) : n(\text{P}) = 1 : 1 : 1$ 、反应时间 20 min。

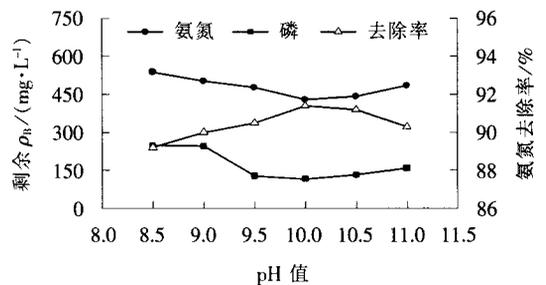


图 2 pH 值的影响

Fig. 2 Influence of pH value

图 2 表明, 当反应体系的 pH 值在 9~11 时, 氨氮的去除率超过 90%, 且相差不大, 即此 pH 值范围内有利于  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  沉淀的生成。理论上来说, 当  $\text{pH} < 8$  时, 磷以  $\text{PO}_4^{3-}$  形式存在的比例很小, 主要以  $\text{HPO}_4^{2-}$  的形式存在, 从而不利于  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  的生成; 当在强碱性溶液中, 磷则易形成更难溶的  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  沉淀, 如  $\text{pH} > 11$  时, 还会形成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀。从试验结果来看, 控制 pH 值为 10 时, 氨氮的去除率最高, 达 91.4%, 且剩余磷浓度最小, 因此控制溶液体系 pH 值为 10 较为适宜。

### 2.3 反应时间的影响

图 3 表示反应时间的影响, 试验固定条件: 氨氮的初始质量浓度为 1 000 mg/L、温度为 25 ℃、pH 值为 10、沉淀剂添加比例  $n(\text{Mg}) : n(\text{N}) : n(\text{P}) = 1 : 1 : 1$ 。

图 3 表明, 当反应时间为 10 min 时, 氨氮去除率已达 90.8%; 将反应时间由 10 min 延长至 60 min, 对氨氮的去除率几乎没有影响, 均为 90% 左右。因此, 在反应进行 10 min 后, 沉淀反应已基本完成, 为保证沉淀反应充分完成, 反应时间以

20 min 较为适宜。

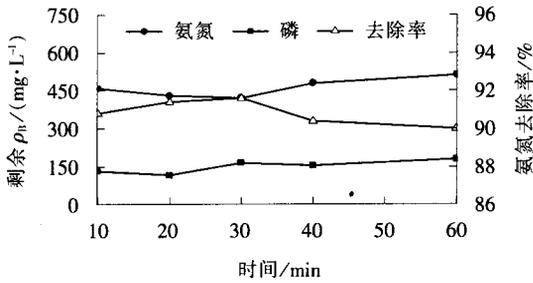


图 3 反应时间的影响  
Fig. 3 Influence of reaction time

### 2.4 温度的影响

图 4 表示反应体系温度的影响, 试验固定条件: 氨氮的初始质量浓度为 1 000 mg/L、 $n(\text{Mg}) : n(\text{N}) : n(\text{P}) = 1 : 1 : 1$ 、pH 值为 10、反应时间为 20 min。

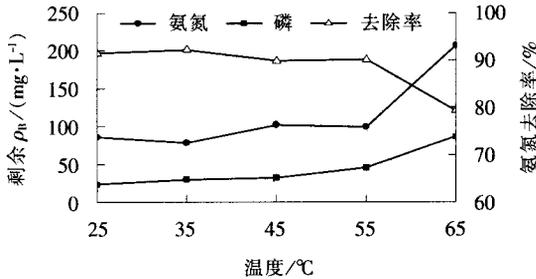


图 4 反应温度的影响  
Fig. 4 Influence of reaction temperature

图 4 结果表明, 当反应温度达 35 °C, 若再升高温度, 则氨氮去除率逐渐下降, 如 65 °C 时, 氨氮去除率减小到 79.3%。由此可见较高温下进行氨氮沉淀反应并不利于氨氮的去除, 其原因是温度不但影响反应体系的电离平衡<sup>[10]</sup>, 而且会使生成的沉淀物有更高的溶解度, 从而影响对氨氮的去除。因此, 沉淀反应在室温(25 ~ 35 °C)下进行较为适宜。

### 2.5 沉淀剂投加比例的影响

图 5 表示沉淀剂投加比例的影响, 试验固定条件: 氨氮初始质量浓度 1 000 mg/L、温度 25 °C、pH 值为 10、反应时间为 20 min。

图 5 表明, 当控制氨氮初始质量浓度为 1 000 mg/L 不变, 而同时增大  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度时, 氨氮去除率明显增大, 如  $n(\text{Mg}) : n(\text{N}) : n(\text{P})$  为 1.1 : 1 : 1.1 及 1.2 : 1 : 1.2 时, 氨氮的去除率分别为 95.8% 和 98.7%, 而剩余氨氮质量浓度则是 42 mg/L 和 13 mg/L。当控制  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{NH}_4^+$  初始浓度不变,

而仅增加镁盐的投加比例时, 则氨氮去除率降低, 但剩余磷浓度也降低, 其原因是过量的  $\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{NH}_4^+$  争夺  $\text{PO}_4^{3-}$  形成竞争反应生成  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  沉淀, 致使氨氮去除率降低。当控制  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{NH}_4^+$  的初始浓度不变, 仅增加磷酸盐的投加比例时, 则氨氮去除率增大, 而剩余磷浓度也显著增大。

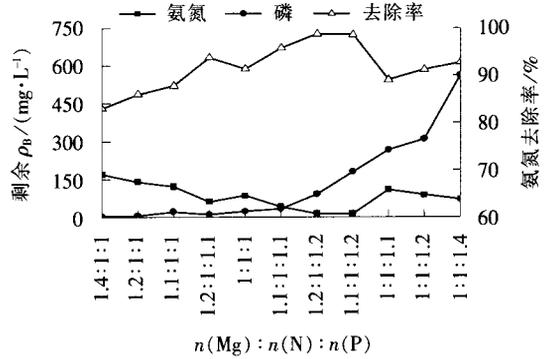


图 5  $n(\text{Mg}) : n(\text{N}) : n(\text{P})$  的影响  
Fig. 5 Influence of  $n(\text{Mg}) : n(\text{N}) : n(\text{P})$

由此说明, 往反应体系中加入过量的沉淀药剂(镁盐和磷盐)虽使氨氮的去除更彻底, 但加入过量的沉淀药剂不仅有可能形成  $\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$  沉淀, 从而致使沉淀物成分复杂, 不利于回收利用, 并可能造成由沉淀药剂带来的二次污染。从图 5 试验结果来看, 控制沉淀剂投加比例为  $n(\text{Mg}) : n(\text{N}) : n(\text{P}) = 1.2 : 1 : 1.2$  较为适宜。

### 2.6 镁盐种类的影响

图 6 表示镁盐种类的影响, 试验固定条件: 氨氮初始质量浓度 1 000 mg/L、温度 25 °C、pH 值为 10、 $n(\text{Mg}) : n(\text{N}) : n(\text{P}) = 1 : 1 : 1$ , 反应时间为 20 min。

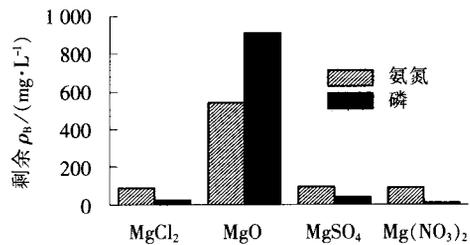


图 6 不同镁盐作沉淀剂的比较  
Fig. 6 Comparison among different magnesium salts as precipitators

图 6 结果表明, 使用  $\text{MgCl}_2$  作沉淀剂时, 氨氮去除效果好, 而使用 MgO 时, 则由于在碱性环境中易于形成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀而妨碍  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  的形成, 因此氨氮去除效果较差; 当增加沉淀剂 MgO

用量,使投加比例达  $n(\text{Mg}) : n(\text{N}) : n(\text{P}) = 2 : 1 : 1$  时,氨氮的剩余质量浓度可降至  $106 \text{ mg/L}$ ,但磷剩余质量浓度却高达  $650.6 \text{ mg/L}$ ,估计是由于过量的  $\text{MgO}$  除形成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀外,也参与了生成 MAP 的沉淀反应。

试验同时发现,当用  $\text{MgCl}_2$  作为沉淀剂时,在反应结束后, pH 值减小至 9.8; 而用  $\text{MgO}$  作为沉淀剂时,在反应结束后, pH 值可达 10.4。由于使用  $\text{MgO}$  作反应沉淀剂可以节省调节 pH 值的碱用量,而且  $\text{MgO}$  相对比  $\text{MgCl}_2$  便宜,因此以  $\text{MgO}$  作沉淀剂也不失为一种好的选择。

### 3 结论

(1) 根据一系列单因素的试验结果得出了最优工艺条件:反应温度为  $25 \sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH 值为 10, 镁、氮、磷的量比为  $1.2 : 1 : 1.2$ 。在此条件下处理初始质量浓度  $1\ 000 \text{ mg/L}$  的氨氮废水,反应 20 min,氨氮质量浓度可降至  $10.4 \text{ mg/L}$ ,去除率达 98.7%,剩余磷的质量浓度为  $91.9 \text{ mg/L}$ 。

(2) MAP 化学沉淀法在处理高浓度的氨氮废水时有很好的适应性,具有反应速度快、氨氮沉淀完全及操作简单等优势。

(3) MAP 化学沉淀法的最大不足之处是沉淀药剂(磷盐及镁盐)和调节 pH 值的碱价格较贵,使得实际应用时处理成本高而制约其应用,下一步工作的重点应是解决沉淀剂的循环使用问题,以降低

处理成本。

### 参考文献:

- [1] 李京文. 当前我国经济发展的几个问题[J]. 中国社会科学院研究生学报, 2004, (2): 15-20.
- [2] El-Nabarawy Th, Fagal G A, Khalil L B. Removal of ammonia from aqueous solution using activated carbons [J]. Adsorption Science and Technology, 1996, 13(1): 7-13.
- [3] 张曦, 吴为中, 温东辉. 氨氮在天然沸石上的吸附与解吸[J]. 环境化学, 2003, 22(2): 166-171.
- [4] 陈红, 李昊翔. 强化序批式活性污泥工艺脱氮除磷的实验研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2004, 38(9): 1235-1238.
- [5] Obaja D, Mace S, Mata-Alvarez J. Biological nutrient removal by a sequencing batch reactor (SBR) using an internal organic carbon source in digested piggery wastewater [J]. Bioresource technology, 2005, 96(1): 7-14.
- [6] Stratful I, Scrimshaw M D, Lester J N. Condition influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate [J]. Water science and technology, 2001, 35(17): 4191-4194.
- [7] 崔志广, 孙体昌, 邹安华, 等. 用沉淀气浮法回收化肥厂废水中氨氮及机理研究[J]. 工业水处理, 2005, 25(12): 40-43.
- [8] 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): 46-48.
- [9] 魏复盛. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 246-281.
- [10] 赫瑞刚, 谭燕妮, 陈春燕. MAP 法去除焦化废水氨氮[J]. 科技情报开发与经济, 2006, 16(2): 144-146.

作者简介: 文艳芬(1983-), 女, 广东江门人, 硕士生, 主要从事污水处理及资源化研究, (电子信箱)wenyanfen1101@126.com。

## 广告索引

豪顿华工程有限公司冷却风机事业部	封面	豪顿华工程有限公司冷却风机事业部	后插一
同济科蓝	封二	南京化工学院常州市武进水质稳定剂厂	后插二
常州市科威精细化工厂	封三	上海久安水质稳定剂厂	后插三
欧美环境工程有限公司	封底	江苏江海化工有限公司	后插四
山东莱州冷却塔风机制造有限公司	前插一	宜兴市裕隆环保有限公司	后插五
东华环保工程技术公司	前插二	武汉大禹阀门制造有限公司	后插六
普罗生物技术(上海)有限公司	前插三	贵州绿色环保设备工程有限责任公司	J1
株洲南方阀门制造有限公司	前插四	济源市清源水处理有限责任公司	J2
上海冠龙阀门机械有限公司	中插一	北京天擎化工有限责任公司	J3
浙江德安新技术发展有限公司	中插二	常州市双辉制冷设备有限公司	J4
浙江德安新技术发展有限公司	中插三	上海坤依实业有限公司	J5
广东东方管业有限公司	中插四	无锡市科林机械设备有限公司	P10