

MAP法处理医药中间体生产废水中氨氮的研究

周露, 周元祥, 宋静

(合肥工业大学资源与环境工程学院, 安徽合肥 230009)

摘要:文章研究了MAP法对医药中间体生产废水生化处理之后氨氮的处理效果,通过实验考察了pH值、反应时间、镁氮摩尔比和磷氮摩尔比对处理效果的影响,确定的最佳反应条件是:pH值为10,反应时间为10 min,镁氮摩尔比为1.1:1.0,磷氮摩尔比为1:1;在此条件下,氨氮去除率可达90%以上。

关键词:化学沉淀法;氨氮去除率; $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$

中图分类号:X787

文献标识码:A

文章编号:1003-5060(2010)03-0429-03

Study of MAP method to deal with ammonia nitrogen in the medical wastewater

ZHOU Lu, ZHOU Yuan-xiang, SONG Jing

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: This paper studies the MAP method to deal with ammonia nitrogen in the medical wastewater after the biological treatment. Through the pilot study of the pH, reaction time, molar ratio of magnesium and nitrogen, and the molar ratio of phosphorus and nitrogen, the best condition for the reaction is determined as follows: the pH value is 10, the reaction time is 10 min, the molar ratio of magnesium and nitrogen is 1.1 : 1, and the molar ratio of phosphorus and nitrogen is 1 : 1. Ammonia nitrogen removal rate can be up to 90%.

Key words: chemical precipitation; ammonia nitrogen removal rate; $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$

0 引言

浙江某化工厂医药中间体生产废水氨氮质量浓度为81.90 mg/L,经过电催化预处理和生化(水解酸化—厌氧—好氧)处理之后各种形式的有机氮转化为氨氮,氨氮质量浓度最高可达1 800 mg/L以上。该废水具有难降解、有毒、高氨氮的特点。

处理氨氮废水常用的物理化学方法有氯化法、化学沉淀法、离子交换法、吹脱法、汽提法等^[1]。化学沉淀法的最大特点是可以使氨氮得到回收,生成MAP复合肥料,而且沉淀反应不受温度、水中毒素的限制,具有氨氮去除率高、反应速度快、污泥体积小的优点^[2]。文献[3,4]采用化学沉淀法处理高质量浓度的氨氮废水,在最佳条件下,氨氮去除率在90%以上。文献[5]用化学沉

淀法从废水厌氧消化后的上清液中同时回收氮和磷。文献[6]采用MAP法处理鞣革废水取得较好效果。本文研究化学沉淀法末端处理医药中间体废水的效果,并确定其最佳工艺参数,为实际工程提供指导。

1 原理

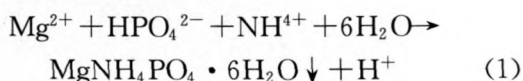
向氨氮废水中投加试剂 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$,使之与废水中氨氮反应生成难溶的复盐磷酸铵镁 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (其英文名称为 struvite (magnesium ammonium phosphate),简称MAP,俗称鸟粪石)。它常以6个结晶水的形式存在,是白色的结晶粉末,相对密度为1.71,相对分子质量为245.41,微溶于冷水,溶于热水和稀酸,不溶于乙醇,遇碱溶液分解。在100℃时失水变成无水盐,加热至熔化解为

收稿日期:2009-03-11;修改日期:2009-06-11

作者简介:周露(1985—),女,安徽合肥人,合肥工业大学硕士生。

焦磷酸镁^[7]。MAP 是一种高效的缓释肥料,在沉淀过程中不吸收重金属和有机物。此外,它可用作饲料添加剂、化学试剂、结构制品阻燃剂等,在工业上由镁盐溶液和磷酸盐溶液相互作用而得,可用作分析试剂、肥料或制药原料。 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 的溶度积常数 $K_{sp} = 2.5 \times 10^{-13}$,通过重力沉淀使 MAP 从废水中分离。

其主要反应为^[8,9]:



2 实验部分

实验仪器: PHS-3 型精密 pH 计, UV754N 型紫外-可见分光光度计。氨氮的测定参考文献^[10]。

分别取 100 mL 经生化处理后的出水,测其氨氮质量浓度,把 pH 值调至 8、9、10,镁氮摩尔比和磷氮摩尔比均取 1:1, 1.1:1.0, 1.2:1.0, 1.3:1.0, 1.4:1.0, 称取 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 做单因素实验,投于 100 mL 烧杯中,搅拌反应 10, 20, 30 min 结束后,静置 30 min 取上清液测氨氮质量浓度,计算氨氮去除率。

3 实验结果与分析

3.1 pH 值对氨氮去除效果的影响

pH 值对氨氮去除率的影响如图 1 所示。

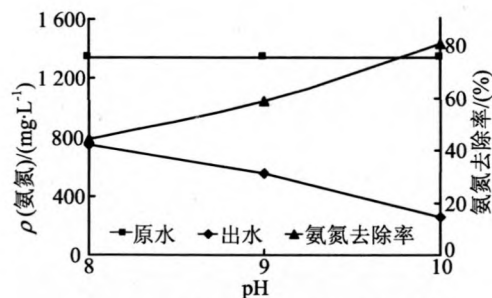


图 1 氨氮去除率随 pH 值变化的趋势图

由图 1 可以看出, pH 值对氨氮去除效果影响较大,氨氮去除率随 pH 值上升迅速提高,氨氮质量浓度由 1 339.65 mg/L 可降至 257 mg/L,当 pH 值为 10 时,氨氮去除率可达 80.8%,从理论上分析,当 pH 值小于 8 时,溶液中 PO_4^{3-} 的质量浓度很低,不利于 $MgNH_4PO_4$ 的生成,而主要生成 $Mg(H_2PO_4)_2$ 。pH 值越大,生成的 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 沉淀也越多,但消耗的 NaOH 的量也随之增多,所需的药品费用也升

高。由反应方程式(1)也可以看出,当 pH 值升高时, H^+ 质量浓度呈下降趋势,平衡向右移动,即 $MgNH_4PO_4$ 增加, Mg^{2+} 、 HPO_4^{2-} 、 NH_4^+ 质量浓度降低,故在本次实验中确定 pH 值等于 10 为最佳的反应条件。

3.2 反应时间对氨氮去除效果的影响

反应时间对氨氮去除效果的影响如图 2 所示,由图 2 可看出,氨氮质量浓度由 1 420 mg/L 最低可降至 89.67 mg/L,各反应时间内氨氮去除率都在 90% 以上,可见反应时间对氨氮去除率影响较小。当反应时间为 10 min 时,去除率可达 92.7%,这是由于在反应初期氨氮质量浓度高,反应动力很大,反应速度也很快。

超过 10 min 氨氮去除率基本稳定,且随着时间延长去除率反而稍有下降,分析其原因,可能是随着时间延长 MAP 结晶沉淀性能降低,从而导致测定的上清液氨氮质量浓度反而增加;另外反应时间越长所需动力费用就越高,故在本次实验中确定最佳反应时间为 10 min。

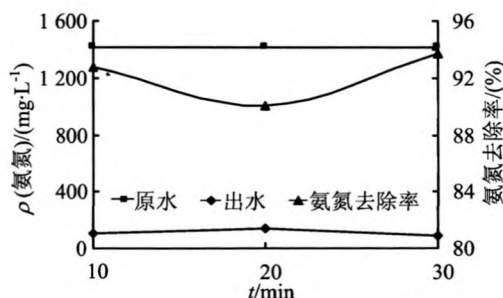


图 2 氨氮去除率随反应时间变化的趋势图

3.3 镁氮摩尔比对氨氮去除效果的影响

镁氮摩尔比对氨氮去除效果的影响如图 3 所示。

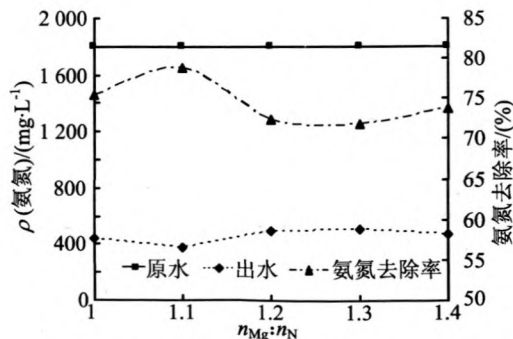


图 3 氨氮去除率随镁氮摩尔比变化的趋势图

由图 3 可以看出,当 $n_{Mg}:n_N$ 为 1.1:1.0 时,去除率最大值达 79%,氨氮质量浓度由

1 799.49 mg/L 降至 378.53 mg/L。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质量浓度投加,镁氮摩尔比太低导致 Mg^{2+} 质量浓度不足,反应不完全, Mg^{2+} 质量浓度过高也不能完全生成 MAP 沉淀,分析其原因是因为 PO_4^{3-} 的限制作用。故在本次实验中确定最佳镁氮摩尔比为 1.1 : 1.0。

3.4 磷氮摩尔比对氨氮去除效果的影响

磷氮摩尔比对氨氮去除效果的影响如图 4 所示,由图 4 可以看出,当 $n_P : n_N$ 为 1 : 1 时,去除率达最大值 73%,之后磷氮摩尔比增大,氨氮去除率变化不大,可能是由于 Mg^{2+} 的限制作用,并且磷含量过高也会对出水造成磷污染,故在本次实验中确定最佳磷氮摩尔比为 1 : 1。

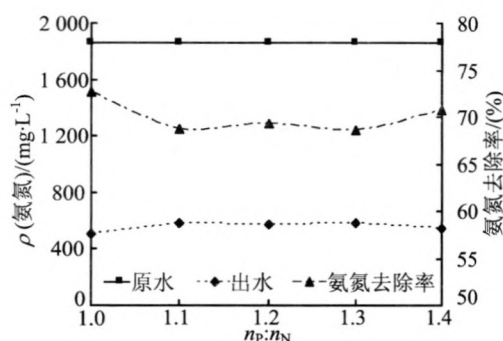


图 4 氨氮去除率随磷氮摩尔比变化的趋势图

反应生成的 MAP 沉淀,如图 5 所示,由图 5 可以看出采用 MAP 沉淀法去除氨氮效果较好,反应结束生成大量白色沉淀。



图 5 反应生成的 MAP 沉淀

4 结束语

采用 MAP 法去除氨氮可取得较好的结果,通过试验确定最佳反应条件为:pH 值为 10,反应时间为 10 min,镁氮摩尔比 1.1 : 1.0,磷氮摩尔比 1 : 1。

由于本次实验处理的是医药中间体生产废水,其生化出水氨氮质量浓度会有波动,因此去除率在此最佳条件下也会随之有所波动,在最佳配比条件下,由于 MAP 法去除氨氮的初始质量浓度不同,处理效果也会有差异。

[参 考 文 献]

- [1] 严进. 高浓度氨氮废水的处理技术[J]. 南通职业大学学报, 2003, 17(4): 52-54.
- [2] 李芙蓉, 徐君. MAP 法处理高浓度氨氮废水的试验研究[J]. 工业安全与环保, 2006, 32(2): 34-36.
- [3] 王会芳. 化学沉淀法脱氮工艺条件和甲胺废水中氨氮去除的研究[J]. 当代化工, 2008, 37(3): 268-272.
- [4] 高健磊, 胡秀玲, 王会芳, 等. 化学沉淀法处理高浓度氨氮废水[J]. 郑州大学学报(工学版), 2007, 28(3): 61-64.
- [5] Battistoni P, Pavan P, Cecchi F, et al. Phosphate removal in real anaero-bic supernatants; modelling and performance of a fluidized bed reactor[J]. Water Science and Technology, 1998, 38(1): 275-283.
- [6] Tünay O, Kabdasli I, Orhon D, et al. Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters[J]. Water Science and Technology, 1997, 36(2/3): 225-228.
- [7] 李才辉, 冯晓西, 乌锡康. MAP 法处理氨氮废水最佳条件的研究[J]. 化学世界, 2002, (增刊): 66-69.
- [8] 郝瑞刚, 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.
- [9] 穆大刚, 孟范平, 赵莹, 等. 化学沉淀法净化高浓度氨氮废水初步研究[J]. 青岛大学学报(工程技术版), 2004, 19(2): 1-5.
- [10] GB 7479-1987, 水质铵的测定纳氏试剂比色法[S].

(责任编辑 闫杏丽)