

李 凯,刘汉湖,潘凌潇. 化学沉淀法-次氯酸钠氧化法联合去除污水中氨氮的试验[J]. 江苏农业科学,2014,42(3):330-332.

# 化学沉淀法-次氯酸钠氧化法联合去除污水中氨氮的试验

李 凯,刘汉湖,潘凌潇

(中国矿业大学环境与测绘学院,江苏徐州 221116)

**摘要:**以 100 mg/L 氨氮模拟污水为研究对象,探讨次氯酸钠氧化法以及化学沉淀法脱除污水中氨氮的最佳反应条件。结果表明,次氯酸钠氧化法与化学沉淀法单独使用均可以在一定程度上去除污水中的氨氮;次氯酸钠氧化法与化学沉淀法联合使用可以提高污水中氨氮的去除率,出水达到二级排放标准,相对而言,化学沉淀法-次氯酸钠氧化法比次氯酸钠氧化法-化学沉淀法效果更佳。

**关键词:**次氯酸钠氧化法;化学沉淀法;氨氮

**中图分类号:** X703

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1002-1302(2014)03-0330-03

近年来,随着工农业的发展,大量高浓度的含氮污水被排入水体,导致水体富营养化严重<sup>[1]</sup>。水体中的氮包括有机氮、无机氮,两者之和称为总氮(TN)。有机氮包括蛋白质、氨基酸、尿素、胺类化合物、硝基化合物等。无机氮包括氨氮( $\text{NH}_3\text{-N}$ )、硝酸盐氮( $\text{NO}_3\text{-N}$ )、亚硝酸盐氮( $\text{NO}_2\text{-N}$ )。由于氨氮是氮循环的核心,同时,氨氮一般要经过硝酸盐氮或亚硝酸盐氮才能转化为无害的氮气,所以氮素大部分是由氨氮转化而来。污水中氨氮去除方法包括物理方法、化学方法、生物方法等。虽然每种处理技术都能有效地去除氨氮,但是实际应用于污水的处理方法应具有应用方便、处理性能稳定、适用于污水水质且经济实用等特点。本研究采用次氯酸钠氧化法及化学沉淀法处理污水,并比较 2 种方法各自的优缺点,旨在为氨氮污水处理提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验原理

**1.1.1 次氯酸钠氧化法** 向含氨氮的污水中加入次氯酸钠后,次氯酸、次氯酸根离子能够与水中的氨反应产生一氯胺、二氯胺、三氯胺。由于三氯胺在 pH 值 < 5.5 条件下才能稳定存在,而且在水中溶解度很低,所以天然水中几乎不存在三氯胺。只要次氯酸钠剂量足够,就可以通过一系列反应将水中的氨氮转化成氮气。

**1.1.2 化学沉淀法** 化学沉淀法是指向污水中投加  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ ,使其与污水中的氨氮生成难溶的磷酸铵镁沉淀物,从而将污水中的氨氮脱除<sup>[2]</sup>。化学沉淀法中常用的镁盐试剂有  $\text{MgO}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgSO}_4$ ,以  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  作为磷酸根的来源。但是  $\text{H}_3\text{PO}_4$  与  $\text{MgO}$  仅在局部发生接触,反应生成胶状的  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  或  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,且  $\text{MgO}$  是难溶的氧化物,致使氨氮去除率低<sup>[3]</sup>。由于相同质量的  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  对氨氮去除率略低于  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,因此,本试验主要选用  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  作为沉淀剂。

### 1.2 试剂与仪器

氯化铵、浓硫酸、硫代硫酸钠、磷酸氢二钠、氯化镁、碘化钾、可溶性淀粉等试剂均为分析纯,次氯酸钠(有效氯含量 10%)。FA2004N 电子天平、pH410A 型酸度计、752 型紫外光栅分光光度计、HJ-6 多头磁力加热搅拌器。

### 1.3 模拟污水的配制

称取 0.763 8 g 氯化铵,在 100 ~ 105 °C 下干燥 2 h,溶于 2 000 mL 水中,配制浓度为 100 mg/L 的模拟污水。

### 1.4 方法

采用纳氏试剂分光光度法测定氨氮含量,采用碘量法测定有效氯含量,采用酸度计测定 pH 值。

**1.4.1 次氯酸钠氧化法** 将次氯酸钠溶液与氨氮加入污水水样中,用 HJ-6 多头磁力加热搅拌器搅拌一段时间。反应结束后,用淀粉-碘化钾试纸测试废水中是否含有游离氯,若含有游离氯,可以向经处理的污水中加入适量的 3.5 g/L 硫代硫酸钠溶液以消除游离氯。

**1.4.2 化学沉淀法** 将  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  投放到污水中,用 10% NaOH 溶液与 10% HCl 溶液调节污水 pH 值,用 HJ-6 多头磁力加热搅拌器搅拌 2 h,使之与氨氮充分反应生成磷酸铵镁,静置 2 h 左右,取上清液测定污水中氨氮的含量<sup>[4]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 次氯酸钠氧化法

**2.1.1 氯与氨氮的量比对污水中氨氮去除率的影响** 理论上,当氯与氨氮的量比为 1.5 时可以将氨氮氧化为氮气,但是实际应用中常受污水中其他因素的影响,氯与氨氮的量比往往会偏离 1.5。在室温且 pH 值为自然状态下,控制反应时间为 20 min,探究氯与氨氮的量比对污水中氨氮去除率的影响,结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,当氯与氨氮的量比为 1.2 ~ 1.7 时,随着氯与氨氮的量比的增大,氨氮的去除率不断提高;当氯与氨氮的量比为 1.7 时,氨氮去除率达 63.6%;当氯与氨氮的量比大于 1.7 时,氨氮的去除率上升较慢。因此,建议氯与氨氮的量比为 1.7。

收稿日期:2013-07-19

作者简介:李 凯(1989—),女,江苏徐州人,硕士研究生,主要从事水处理技术研究。E-mail: aimee\_lee11@163.com。

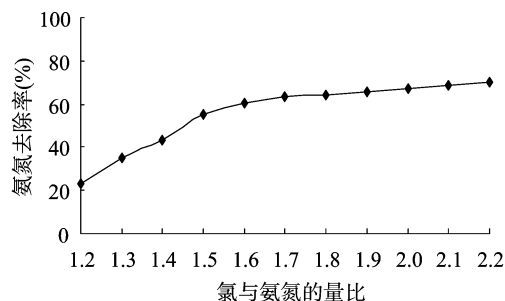


图1 氯与氨氮的量比对氨氮去除率的影响

2.1.2 反应时间对污水中氨氮去除率的影响 在室温且 pH 值为自然状态下,当氯与氨氮的量比为 1.7 时,研究反应时间对污水中氨氮去除率的影响,结果如图 2 所示。

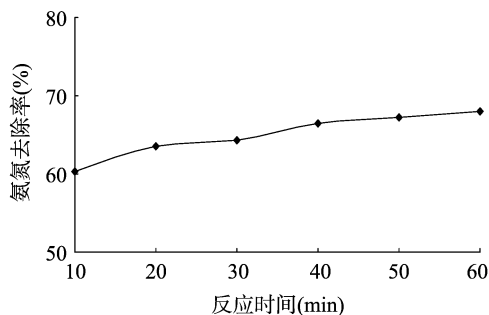


图2 反应时间对氨氮去除率的影响

由图 2 可以看出,随着反应时间的延长,氨氮去除率有所提高,但是提高缓慢。当反应时间由 20 min 延长至 60 min 时,氨氮去除率仅由 63.6% 提高到 68.1%。从节能角度考虑,反应时间为 20 min 较为合适。

2.1.3 pH 值对污水中氨氮去除率的影响 室温下,反应时间为 20 min,氯与氨氮的量比为 1.7 时,研究 pH 值对污水中氨氮去除率的影响,结果如图 3 所示。

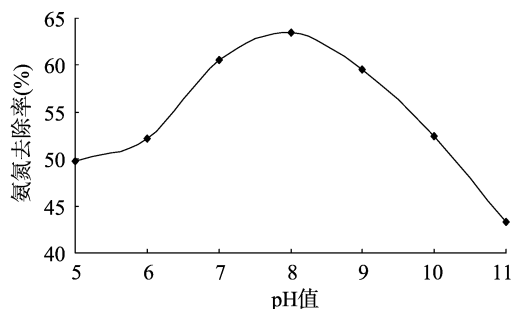


图3 pH值对氨氮去除率的影响

由图 3 可以看出,随着 pH 值的上升,氨氮的去除率呈现先上升后下降的变化趋势,当 pH 值为 7~9 时氨氮去除率较高。当 pH 值大于 9 时,氨氮的去除率下降较快。因此,最适 pH 值为 7~9,即可以选择自然水体。次氯酸钠氧化法能够有效去除污水中的氨氮,与传统的氯系氧化剂液氯相比,使用次氯酸钠作为氧化剂不会产生氯气外泄的危险<sup>[5]</sup>,而且可进一步减少消毒副产物的产生。但是,水体中的其他物质也会消耗部分有效氯,影响处理效果<sup>[6]</sup>。

## 2.2 化学沉淀法

2.2.1 药剂配比对污水中氨氮去除率的影响 溶液中反应

离子的超饱和度是影响晶核形成的主要原因,适度投加镁盐、磷酸盐可以进一步去除氨氮<sup>[7]</sup>。因此, $n(\text{Mg}) : n(\text{N})$  固定为 1.1, pH 值为 9.0,反应时间为 4 h,改变磷酸盐的投加量以确定最佳的  $n(\text{P}) : n(\text{N})$  值,结果如图 4 所示。

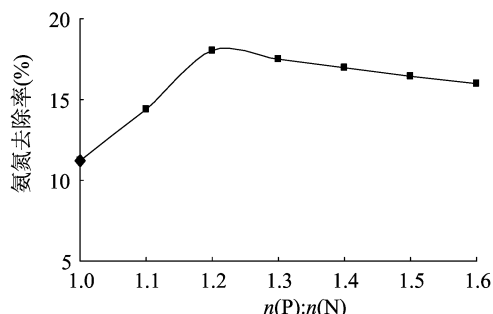


图4 磷酸盐投加量对氨氮去除率的影响

由图 4 可以看出,当  $n(\text{P}) : n(\text{N})$  为 1.2 时,氨氮去除率最高,达到了 18.1%,以后随着  $n(\text{P}) : n(\text{N})$  的增加,氨氮去除率有下降的趋势。因此, $n(\text{P}) : n(\text{N})$  为 1.2, pH 值为 9.0,反应时间为 4 h,改变镁盐的投加量以确定最佳的  $n(\text{Mg}) : n(\text{N})$  值,结果如图 5 所示。

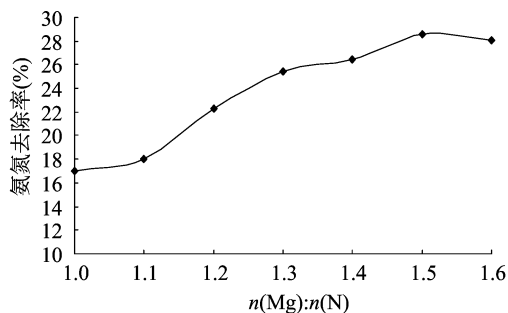


图5 镁盐投加量对氨氮去除率的影响

由图 5 可以看出,当  $n(\text{Mg}) : n(\text{N})$  为 1.5 时,氨氮去除率达 28.8%。由此可知,最佳投加量确定为  $n(\text{Mg}) : n(\text{N}) : n(\text{P})$  为 1.5 : 1 : 1.2。

2.2.2 pH 值对污水中氨氮去除率的影响 将投加量控制为  $n(\text{Mg}) : n(\text{N}) : n(\text{P})$  为 1.5 : 1 : 1.2,反应时间 4 h,在不同 pH 值条件下测定氨氮的去除率,因为磷酸铵镁为碱性盐,在酸性条件下完全溶解<sup>[8-9]</sup>,所以 pH 值取值范围为 8.0~14.0,结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出,当 pH 值为 9.0~11.0 时,氨氮的去除

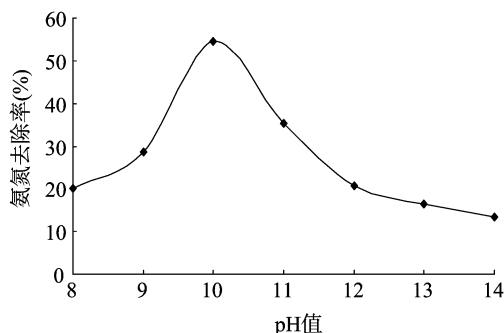


图6 pH值对氨氮去除率的影响

效果较好,当 pH 值为 10.0 时氨氮去除率达到 54.4%。当 pH 值小于 8.0 时,仅有少量沉淀生成。当 pH 值大于 11.0 时,沉淀物为乳胶状,可以判定此时生成的沉淀物不是磷酸铵镁。化学沉淀法操作方便,氨氮去除率较高,生成的磷酸铵镁沉淀可以回收,作为缓释化肥<sup>[10]</sup>。但是化学沉淀法反应时间较长,运行费用较高。

2.3 次氯酸钠氧化法与化学沉淀法联合脱除污水中的氨氮

从以上试验可以看出,次氯酸钠氧化法与化学沉淀法对于污水中的氨氮都有一定去除效果,单独使用其中一种方法,均不能达到氨氮的排放指标,因此,笔者尝试联合采用次氯酸

钠氧化法以及化学沉淀法脱除污水中的氨氮。

2.3.1 化学沉淀法 - 次氯酸钠氧化法脱除污水中的氨氮

$n(\text{Mg}) : n(\text{N}) : n(\text{P})$  为 1.5 : 1 : 1.2, pH 值为 10.0, 在 HJ-6 多头磁力加热搅拌器中搅拌 2 h 充分反应,沉淀 2 h 后取上清液,加入次氯酸钠溶液氧化脱除废水中剩余的氨氮,20 min 后向废水中加入适量的 3.5 g/L 硫代硫酸钠溶液以消除游离氯,对污水中的氨氮含量进行测定(表 1)。结果表明,处理后的废水达到 GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》二级排放标准( $<25 \text{ mg/L}$ )。

表 1 化学沉淀法 - 次氯酸钠氧化法脱除污水中的氨氮

序号	化学沉淀法		次氯酸钠氧化法		氨氮总去除率 (%)
	剩余氨氮浓度 (mg/L)	氨氮去除率 (%)	剩余氨氮浓度 (mg/L)	氨氮去除率 (%)	
1	46.3	53.7	16.7	63.9	83.3
2	45.2	54.8	15.9	64.8	84.1
3	45.9	54.1	16.1	64.9	83.9

注:氨氮初始浓度 100 mg/L。

2.3.2 次氯酸钠氧化法 - 化学沉淀法脱除污水中的氨氮

氯与氨氮量比为 1.7,在 HJ-6 多头磁力加热搅拌器中搅拌 20 min 充分反应,向污水中加入适量的 3.5 g/L 硫代硫酸钠溶液以消除游离氯,再加入沉淀剂,调节 pH 值,在 HJ-6 多

头磁力加热搅拌器中搅拌 2 h 充分反应,沉淀 2 h 后,取上清液测定氨氮含量(表 2)。结果表明,处理后的废水达到 GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》二级排放标准( $<25 \text{ mg/L}$ )。

表 2 次氯酸钠氧化法 - 化学沉淀法脱除污水中的氨氮

序号	次氯酸钠氧化法		化学沉淀法		氨氮总去除率 (%)
	剩余氨氮浓度 (mg/L)	氨氮去除率 (%)	剩余氨氮浓度 (mg/L)	氨氮去除率 (%)	
1	36.8	63.2	18.6	49.4	81.4
2	36.2	63.8	17.9	50.6	82.1
3	37.5	62.5	19.3	48.5	80.7

注:氨氮初始浓度 100 mg/L。

由此可知,次氯酸钠氧化法与化学沉淀法联合使用可以提高污水中氨氮的去除率,处理后的废水能够达到 GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》二级排放标准。相比较而言,化学沉淀法 - 次氯酸钠氧化法去除效果更好。

3 结论

本研究表明,次氯酸钠氧化法与化学沉淀法均可以在一定程度上去除污水中的氨氮。次氯酸钠氧化法与化学沉淀法联合使用可以提高污水中氨氮的去除率,处理后的废水能够达到 GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》二级排放标准。相比较而言,化学沉淀法 - 次氯酸钠氧化法去除效果更好。

参考文献:

[1]贾建丽,何绪文,车 冉,等. 电解法去除高浓度氨氮废水工艺研究[J]. 九江学院学报,2009(6):53-56.

[2]孙 娟,赵 丹,刘轶韵,等. 富营养化水体的氨磷脱除技术进展

[J]. 金属世界,2009(增刊):83-87.

[3]王玉琪,王俐聰,刘骆峰,等. 氢氧化镁用于去除废水中氨氮的研究[J]. 盐业与化工,2010,39(4):4-6.

[4]Bouropoulos N C, Koutsoukos P G. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions[J]. Journal of Crystal Growth,2000,213(3/4):381-388.

[5]张胜利,刘 丹,曹 臣. 次氯酸钠氧化脱除废水中氨氮的研究[J]. 工业用水与废水,2009,40(3):23-26.

[6]顾庆龙. 次氯酸钠氧化法脱除二级生化出水中氨氮的中试研究[J]. 环境科学与管理,2007,32(12):97-99,147.

[7]李 柱,杜国勇,钟 磊. 化学沉淀法去除废水中的氨氮实验[J]. 天然气化工,2009,34(4):24-26.

[8]Doyle J D, Parsons S A. Struvite formation, control and recovery[J]. Water Research,2002,36(16):3925-3940.

[9]邹安华,孙体昌,邢 奕,等. pH 对 MAP 沉淀法去除废水中氨氮的影响[J]. 环境科学动态,2005(4):4-6.

[10]霍守亮,席北斗,刘鸿亮,等. 磷酸铵镁沉淀法去除与回收废水中氮磷的应用研究进展[J]. 化工进展,2007,26(3):371-376.