

文章编号:1671-6833(2003)01-0054-04

含磷废水的一级处理——化学沉淀法

万亚珍, 张浩勤, 刘金盾, 范国栋

( 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 以含磷废水为研究体系, 研究了以氯化镁、碳酸氢铵为复合沉淀剂去除水中磷过程的工艺条件. 该工艺过程保留了化学沉淀法操作弹性大、除磷效率高、操作简单的特点, 生成的  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  结晶大, 容易过滤. 该除磷体系中最优的工艺条件为: 初始液 pH 值为 9.4, 沉淀剂加入量  $[NH_4^+]/[P] = 1/[Mg^{2+}]/[P] = 1.3$  (摩尔比).

关键词: 除磷; 复合沉淀剂; 化学沉淀

中图分类号: X 703 文献标识码: A

0 引言

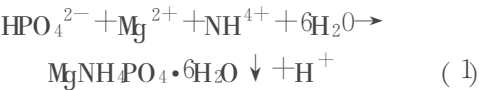
磷酸盐很容易被植物利用, 并由光合作用转化为蛋白质, 所以天然地表水中不会发现高浓度的磷. 就目前情况而言, 水体中高含量的磷主要是由于未处理的含磷废水直接排放到自然界中引起的, 富裕的磷将导致水体富营养化. 据资料报道, 若水体中的总磷含量超过 20 mg/L 时, 即可认为水体富营养化<sup>[1]</sup>.

据 2001 年《中国海洋环境质量公告》报道, 2001 年, 全国海域海水中磷酸盐中度污染海域面积约 13, 110 平方公里, 严重污染海域面积约 9, 232 平方公里. 其中浙江、上海近岸海域磷酸盐污染较重, 东海、黄海海域频频发生“赤潮”, 也是水体富营养化的一个严重后果. 仅此, 2001 年造成我国的渔业损失为 123 亿元人民币. 另外, 据统计, 我国 90% 以上的城市湖泊和内陆湖泊也在不同程度上被磷污染. 鉴于磷的危害, 我国已把磷列为Ⅱ类污染控制排放物. 选用合适的方法集中对城市的生活外排水及与磷相关的工业外排水进行处理, 既是保护我国良好的水域生态、自然的需要, 也是维护我国渔业生产资源、稳定发展国民经济的需要.

目前, 用于废水除磷的方法主要有三种: 化学沉淀法<sup>[2]</sup>、电渗析除磷<sup>[3]</sup>、生物法除磷<sup>[4, 5]</sup>. 电渗析除磷是膜分离技术的一种, 它只是浓缩磷的一

种方法, 它自身无法从根本上除去磷; 生物法现在多用于城市污水处理厂磷含量低的情况; 化学沉淀法则是利用多种阳离子可以使磷有效地从废水中沉淀下来的特点进行的. 与其他方法相比, 化学沉淀法具有操作弹性大、除磷效率高、操作简单、运行费用低等<sup>[6]</sup>特点. 不足之处是生成的沉淀几乎没有利用价值, 只能作为废渣堆放和填埋, 因而会造成对环境的二次污染. 基于上述调研和分析, 本研究提出一个全新的含磷废水治理方案, 即: 利用化学沉淀法所具有的特点, 在一定的条件下, 以氯化镁和碳酸氢铵作为复合沉淀剂, 在除磷的同时生产复合肥技术.

其化学反应原理如下<sup>[7]</sup>:



磷酸铵镁是一种含有磷、铵和镁的缓效复合肥, 它在水中的溶解度很小, 因而可以沉淀析出. 本文以处理磷浓度较高的含磷废水为背景, 重点研究该工艺开发及其理论基础, 为工业和生活废水中用此法除磷提供基础数据.

1 实验方案

1.1 实验方案设计

(1) 进行单因素实验, 分别考察初始磷浓度, 沉淀剂氯化镁、碳酸氢铵加入量及体系的 pH 值对除磷反应的影响.

收稿日期: 2002-10-10; 修订日期: 2002-12-21

作者简介: 万亚珍 (1963-), 女, 陕西省礼泉县人, 郑州大学工程师, 博士研究生, 主要从事环境污染治理方面的研究.

(2) 在单因素实验的基础上,进行综合实验,最终确定除磷实验的最佳工艺条件.

1.2 实验设备及实验材料

实验设备:酸度计,pHS-25,上海第二分析仪器厂;分光光度计,721,上海第二分析仪器厂;磁力加热搅拌器,79-1,金坛市医疗仪器厂;转速数字显示仪,XJP-10A,上海转速器厂;真空干燥箱,ZK-82A,上海真空仪器总厂.

实验材料如表 1 所示.

表 1 实验材料一览表  
Tab.1 Experimental materials

化学试剂	纯度	生产厂家
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	AR 级	广州汕头金砂化工厂
NaOH	AR 级	北京红星化工厂
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	AR 级	天津天和化学试剂厂
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	AR 级	广州三汕头金砂化工厂

1.3 实验流程 见图 1)

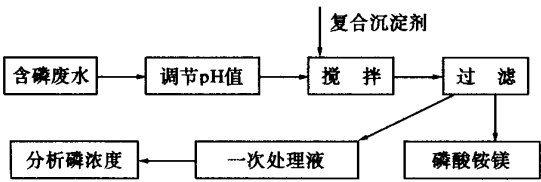


图 1 工艺流程图

Fig.1 Howsheet of the experiments

1.4 分析方法

磷酸盐的测定采用水质中磷的测定方法——钼锑抗分光光度法.在该分析方法中,需绘制标准曲线,经拟合得出其方程为

$$Y = -0.00791 + 1.00105X,$$

式中:相关系数  $R = 0.99979$ .

2 结果与分析

2.1 单因素实验

2.1.1 废水初始磷浓度的影响

实验条件: $pH = 9.4$ ;  $[NH_4^+]/[P] = 1$ ;  $[Mg^{2+}]/[P] = 1$ .

实验结果见表 2. 从表 2 可以看出,一次处理液中残留磷浓度随废水初始磷浓度的降低而急剧下降.因此,废水初始磷浓度对于一次处理液中残留磷浓度的影响相当大.

表 2 残留磷含量随初始磷浓度的变化

Tab.2 Variations of phosphorus with original phosphorus

初始磷浓度/(mg·mL <sup>-1</sup> )	残留磷浓度/(μg·mL <sup>-1</sup> )
22.980	4280.0
22.300	1055.5

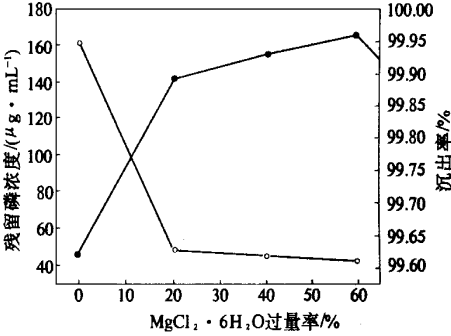
2.1.2 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 加入量的影响

从理论上分析,一次处理液中残留磷浓度及磷的沉出率随NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 的加入量的增加而减少.但应该注意到:氮是水体富营养化的另一个重要因素,若加入过量的NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 则同样不利于生态环境保护,同时也会使该研究失去意义,因此,NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 的加入量最大应为其理论量.所以取  $[NH_4^+]/[P] = 1$  (摩尔比,下同).

2.1.3 MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 加入量的影响

实验条件:废水中 P 为 21.55 mg/mL,  $pH = 9.0$ ,  $[NH_4^+]/[P] = 1$ .

一次处理液中残留磷浓度及磷的沉出率随MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 加入量的变化规律见图 2.



○—一次处理液中残留磷浓度 ●—磷的沉出率 (以下同)

图 2 残留磷浓度及磷的沉出率与MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 过量率变化规律

Fig.2 Variation of remained phosphorus concentration and precipitated rate of phosphorus with exceeding rate of MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

由图 2 可得出如下结论:

(1) MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 的增加有利于反应式(1)进行.

(2) MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 的过量率增加到一定程度后,溶液的酸性增强,致使反应性磷部分转化为H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>的形式,从而使得水样中的残留磷有所增加.同样原因,磷的沉淀率随着MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 过量率的增加而增加,到一定程度后又减少.

(3) 从这一单因素实验知,最佳的MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 加入量为理论量的60%.

2.1.4 pH 值的影响

实验条件:废水中 P 的含量为 16.625 mg/mL,  $[NH_4^+]/[P] = 1$ ,  $[Mg^{2+}]/[P] = 1.6$ .

实验发现:当  $pH \geq 9.4$  时,开始有碱性气体放出;当  $9.4 < pH < 10.0$  时,反应液悬浮出现带有小气泡状结晶;当  $pH \geq 10.0$  时,反应液上悬浮的小气泡状结晶增多.取少许小气泡状结

晶在 45 倍的显微镜下观察发现,该结晶明显小于  $MgNH_4PO_4$  的正常结晶,具体的实验结果见图 3.

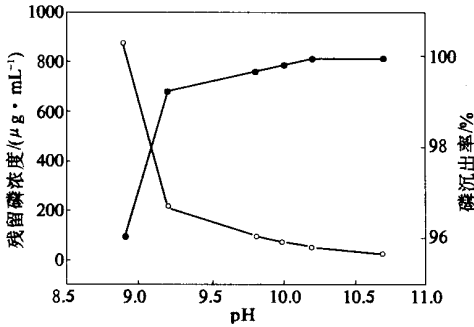


图 3 残留磷浓度及磷的沉出率随初始反应液 pH 值的变化

Fig. 3 Variation of remained phosphorus concentration and precipitated rate of phosphorus with pH

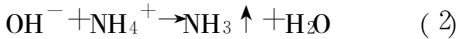
根据化学理论分析,当反应初始的 pH 值超过 9.4 时,例如 pH=9.5,此时,溶液中氢氧根离子浓度  $[OH^-] = 3.162 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ .

将按比例计算得出的 12.5072 g  $NH_4HCO_3$  加入到 250 mL 反应液中,溶液中铵离子的浓度:  $[NH_4^+] = 0.633 \text{ mol/L}$ .

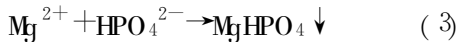
此时:

$$[OH^-] \times [NH_4^+] = 3.162 \times 10^{-5} \times 0.633 = 2.003 \times 10^{-5}.$$

该值大于常温、常压下  $NH_3$  的平衡常数  $K = 1.79 \times 10^{-5}$  (25℃ 下数据),因此,会发生下面反应:



这一反应已在实验过程中得到证实.实验还发现,虽当  $pH > 9.4$  时,由于反应有  $NH_3$  放出,致使反应体系中的  $[NH_4^+]$  降低,但磷的沉淀率或  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  的结晶量均随着 pH 值的增加而增加.原因是因为即使无  $NH_4^+$  存在,体系中的  $Mg^{2+}$  和  $HPO_4^{2-}$  也可以发生另一反应,形成另外一种沉淀的结果:



综上,初始反应液的最佳 pH 值为 9.4.

### 2.2 综合实验

在上述单因素实验基础上,综合考察在 pH 值、 $NH_4HCO_3$  加入量已经确定的情况下,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  加入量对废水除磷效果的影响.实验条件为模拟废水中含 P 浓度为 22.300 mg/mL,  $[NH_4^+]/[P] = 1$ , pH=9.4.具体实验结果如图 3 所示.

在上述实验条件下,整个实验过程中均无氨放出,最佳的  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  加入量为  $Mg^{2+}/[P]$

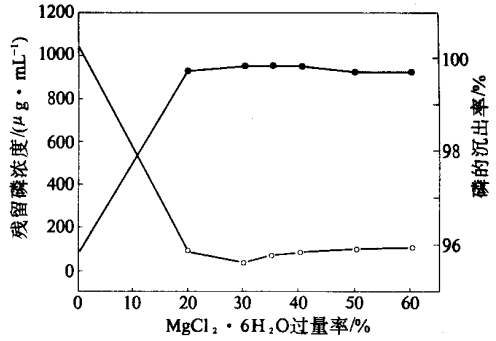


图 4 残留磷浓度及沉淀率随  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  过量率的变化规律

Fig. 4 Variation of remained phosphorus concentration and precipitated rate of phosphorus with exceeding rate of  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

=1.3.

从前述实验结果还可以看出,化学沉淀法固然除磷率很高,但由于初始磷的浓度比较高,一次处理液中残留磷浓度依然超出国家 II 类水排放标准几倍到十几倍,这与我们进行理论分析和计算得出的结论有很大差距<sup>[9]</sup>.鉴于此,作者对该体系进行再分析,找出原因后采取合理的辅助方案对一次处理液中残留磷进行二次处理,最终使其达标<sup>[9]</sup>.

### 3 结论

以上的研究结果显示:化学沉淀法具有操作弹性大、除磷效率高、操作简单等特点;生成的  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  结晶大,容易过滤.同时还可以得出如下结论:

- (1) 废水中初始的磷浓度对一次处理液中残留磷浓度的影响比较显著.
- (2) 考虑到氮同样是水体富营养化的因素,反应时  $[NH_4^+]/[P] = 1$  为最佳.
- (3) 反应的最佳 pH 值为 9.4.
- (4) 考虑到 pH 值、 $NH_4HCO_3$  加入量对除磷反应影响,并综合实验结果,得到最佳的  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  加入量为  $[Mg^{2+}]/[P] = 1.3$ .在上述工艺条件下,本过程除磷效率高达 99.5% 以上.

### 参考文献:

[1] 王羽亭.环境导论[M].北京:清华大学出版社,1987.  
[2] 姚永法,方天翰.磷酸、磷铵、重钙技术与设计手册[M].北京:化学工业出版社,1997.  
[3] 贝拉 G·利普泰克.环境工程师手册[M]《环境工程师手册》翻译组,译.北京:中国建筑工业出版社,

1995.783~786.

[ 4 ] 徐亚同. 废水生物处理的运行和管理 [ M ] . 上海: 华东师范大学出版社, 1989.

[ 5 ] 徐亚同. 废水中氮磷的处理 [ M ] . 上海: 华东师范大学出版社, 1994.

[ 6 ] 张继华. 化学沉淀法处理磷化废水 [ J ] . 工业水处理, 2000.

[ 7 ] 曹忠云, 王珍云. 无机化学反应方程式手册 [ M ] . 湖南: 湖南科学技术出版社, 1982. 474.

[ 8 ] 万亚珍, 刘金盾, 方文骥, 等. 用复合沉淀剂从废水中除磷的理论计算 [ J ] . 无机盐工业, 2000, 32( 3 ) : 9~11.

[ 9 ] 万亚珍, 刘金盾, 方文骥, 等. 工业废水除磷研究 [ J ] . 化工矿物与加工, 2002, 31( 8 ) : 19~24.

First Treat ments with Phosphorus in Wastewater method of Chemical Precipitation

WAN Ya -zhen , ZHANG Hao -qin , LIU Jin -dun , FAN Guo -dong

( College of Chemical Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002, China)

**Abstract** : In the paper , the wastewater is used as research system and some data are obtained in this process . The result shows this process keeps the characteristics of chemical precipitation , such as : wider range , higher removing rate and simpler operating conditions . Precipitant  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  has big crystal and is easily filtered from system . The optimal condition in this process is : original pH is 9.4,  $[ NH_4^{+} ] / [ P ] = 1$ ,  $[ Mg^{2+} ] / [ P ] = 1.3$ (on mle) .

**Key words** : phosphorus removal ; compound precipitants ; chemical precipitation

( 上接第 53 页)

Mutation of Xanthomonas Campestric and Definition of Medium

CHANG Chun , MA Xiao -jian , WANG Juan , FANG Shu -qi , LI Hong -liang

( College of Chemical Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002, China)

**Abstract** : Xanthomonas compestris is induced by UV and LiCl in the study , and a strain , named ZG<sup>-1</sup>, which can get high viscosity fluid and high yield of xanthan gum is obtained . Then an optimal medium is studied by orthogonal experiments . The last medium is starch 2% , sugar 2% , peptone 0.3% , bean powder 0.2% ,  $CaCO_3$  0.3% , citric acid 0.1% . The result shows that the initial viscosity and gum yield increase from 4.53Pa s and 1.99% to 12.28Pa s and 3.45% respectively .

**Key words** : xanthan gum ; Xanthomonas compestris ; mutation