低浓度氨氮废水深度处理技术

张文龙,刘云鹏,冯江涛,延　卫
(西安交通大学能源与动力工程学院,陕西西安 710049)

[摘要] 工业上对高浓度氨氮废水的处理技术已较为成熟,但涉及低浓度氨氮废水的深度处理尚无十分有效的解决方案。基于此,着重介绍了目前处理低浓度氨氮废水的研究方法,包括折点氯化法、吸附法、膜分离法、氧化法、超声法和化学沉淀法等,通过实例指出这些方法在氨氮去除领域的应用现状与限制因素。最后,对低浓度氨氮废水处理的未来发展方向提出建议。

[关键词] 工业废水;低浓度氨氮废水;深度处理
[中图分类号] X703.1　　[文献标识码] A　　[文章编号] 1005-829X(2019)04-0005-07

Research progress in the advanced treatment technologies for low-concentration ammonia nitrogen wastewater

Zhang Wenlong, Liu Yunpeng, Feng Jiangtao, Yan Wei
(*School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an* 710049, *China*)

Abstract: Although the treatment technologies for high-concentration ammonia nitrogen wastewater in industry are comparatively mature, there have not been effective solutions to the problems in the advanced treatment of low-concentration ammonia nitrogen wastewater yet. Based on that, it introduces emphatically the methods that are widely used for treating low-concentration ammonia nitrogen wastewater, such as the break point chlorination, adsorption, membrane separation, oxidation technology, ultrasound and chemical precipitation, etc. Application status and limiting factors of these methods for removing ammonia nitrogen are summarized via examples. At the end, some suggestions on the future developing direction for the treatment of low-concentration ammonia nitrogen wastewater are proposed.

Key words: industrial wastewater; low-concentration ammonia nitrogen wastewater; advanced treatment

我国在"十二五"、"十三五"规划中,明确了氨氮为国家水体污染约束性控制指标[1]。目前,氨氮废水的处理以生物方法为主[2],物理化学方法为辅,如图 1 所示。

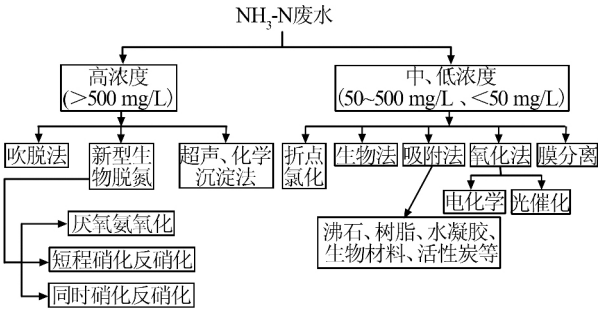

图 1　氨氮废水处理方法

工程上多以吹脱法[3]等物理化学方法将高浓度氨氮废水处理到较低浓度,再通过硝化和反硝化[4]等工艺进行深度处理。生物法存在周期长、易受水体可生化性影响的弊端。随着污水排放标准的进一步提高(GB 8978—1996),生物处理后的水中氨氮浓度仍然偏高。因此,寻找一种成本低廉、工艺简单、效果好、周期短、稳定性好的低浓度氨氮处理方法成为废水深度处理研究的重点之一。

现阶段处理中低浓度氨氮废水的物理化学方法主要有折点氯化法[5]、吸附法[6]、膜分离法[7]及氧化法[8-9]等。此外,超声法[10-11]和化学沉淀法[12]等也用于低浓度氨氮水体的处理中。但超声法单独应用的研究报道较少,更多的是与其他方法联用,且超声法与化学沉淀法均在高浓度废水处理中应用较多且更具优势。

[基金项目] 陕西省重点研发计划项目(2017SF-386);中央高校基本科研业务费项目(1191329733)

?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1 折点氯化法

折点氯化是将一定量的氯气或次氯酸钠投入到废水中,当投入量达到某一值时,废水中的氯较低,而氨氮趋于零;继续投加氯超过此点时,水中游离氯含量上升,这一点即为折点,此时刚好所有氨氮被氧化为氮气。其中,氯气或次氯酸钠与水反应生成HClO,HClO与水中的NH_4^+发生反应[13],见式(1)。

$$NH_4^++1.5HClO\rightarrow 0.5N_2\uparrow+1.5H_2O+2.5H^++1.5Cl^- \quad (1)$$

根据式(1)可计算所加药品的理论投加量,即氯与NH_4^+的比值。但在实际应用中,需综合考虑理论计算量与实验效果。

影响折点氯化法效果的主要因素有pH、温度、接触时间及氯的初始浓度等。T. A. Pressley等[5]研究了不同pH及$m(Cl_2):m(NH_4^+)$条件下NH_4^+的氧化率、产物及余氯含量,在合适的pH范围及原料比下,NH_4^+-N去除率可达99%。鲁璐等[14]将折点氯化法与化学沉淀法进行对比,研究了不同pH、反应物投加量、反应时间和氨氮初始浓度的影响,结果表明化学沉淀法更适于处理碱性条件下的中高浓度氨氮废水,而折点氯化法更适于中性条件下中低浓度氨氮废水的处理。黄海明等[15]发现,在pH为7、$n(Cl_2):n(NH_4^+)$=7:1、反应时间为15 min、初始氨氮质量浓度在30~200 mg/L的条件下,折点氯化具有良好的处理效果,对氨氮的去除率均在98%以上。

由此不难看出,折点氯化法具有原理简单、反应速度快、氨氮去除效果好的优点,且较适于中低浓度含氮废水的处理。在高浓度氨氮废水的处理过程中,该方法对Cl_2的需求量大,导致其运行维护费用偏高,同时反应过程会产生氯胺和氯代有机物副产物,容易造成二次污染[16]。因此在实际工艺中,该方法通常用于低浓度氨氮废水的处理。黄军等[17]针对某氧化铁颜料企业排放废水氨氮浓度高、COD低的特点,采用高效吹脱法作为主要处理工艺,使高浓度氨氮进水(1 200 mg/L)在出水时达到65 mg/L左右。进一步采用折点氯化法作为后续处理工艺,在氯化塔中调节污水pH和次氯酸钠的投加量,发现氨氮与次氯酸钠的质量比为1:7、pH在6~8时,出水氨氮可稳定在15 mg/L以下。

2 吸附法

以固体表面和吸附分子间作用力的性质区分,吸附作用大致可分为物理吸附、化学吸附和离子交换吸附。在氨氮废水处理中,离子交换吸附是经常应用的吸附方式。吸附法因吸附剂制备简单、可再生性强(成本低廉)及应用简单、处理效果出色而被广泛用于废水处理中[18]。

目前用于中低浓度氨氮废水处理的吸附剂主要包括沸石[19]、离子交换树脂[6]、水凝胶[20]、生物吸附材料[21]、改性活性炭[22]、纳米材料以及一些新型复合材料等[23]。

2.1 沸石分子筛

沸石具有三维蜂巢状多孔结构,提供了足够的吸附位点或离子交换空间,来源广泛而廉价。天然沸石和人造沸石均对NH_4^+-N有明显的处理效果,其中天然沸石及其改性后的产品吸附效果更好。Haiming Huang等[24]以中国比较常见的一种天然沸石作为吸附剂,对模拟低浓度氨氮废水进行吸附研究,考察溶液pH、沸石粒径尺寸、反应时间及吸附剂投加量对吸附效果的影响及最佳条件,结果显示氨氮在较低范围(50 mg/L)时,沸石对废水中氨氮的去除率可达95%以上。A. Alshameri等[19]研究表明,NaCl活化后的天然沸石比相同钠离子浓度NaOH活化后的天然沸石有更多的Na^+含量,用1 mol/L NaCl在70 ℃下活化30 min后得到的改性沸石对氨氮有最高的吸附容量。因此推断Na^+在沸石吸附NH_4^+的过程中具有重要作用。

沸石独特的三维多孔结构为吸附质的扩散和吸附过程的进行提供了充裕空间,同时沸石骨架多包含Na^+、K^+、Ca^{2+}等,有利于离子态的NH_4^+进入沸石孔道与金属阳离子发生离子交换,从而达到去除氨氮的目的。对于NH_4^+-N而言,其在水溶液以离子态的NH_4^+和分子态NH_3的形式存在。根据$pK_a(NH_4^+)$=9.246,当pH在9.3左右时,溶液中的NH_3与NH_4^+数量基本相等;pH<9时,溶液中以NH_4^+为主要存在形式,当pH=7时,离子态的氨氮已基本成为溶液中的唯一存在形式(99.5%)[25]。因此,在溶液pH为中性附近的较宽泛范围内,沸石中的金属阳离子可较大限度地与氨氮发生离子交换[26]。

沸石对氨氮具有明显的选择性吸附效果,但其吸附容量相比其他吸附剂较低,使用过程中投加量较高,从而增加使用成本,同时关于沸石脱附再生利用的报道也较少。Wei Zhang等[27]研究了沸石脱附再生的最优条件,以NaCl和NaClO混合溶液对吸附后的沸石进行脱附再生,发现混合溶液的脱附效果要好于两种溶液单独使用的情况,同时也可将吸附的NH_3-N进一步转化为N_2。在pH为10.0、NaCl为20

?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

g/L、$n(ClO^-):n(NH_3)=1.75$ 时,再生后的沸石吸附剂和再生液均可重复使用 20 次以上,再生吸附剂的吸附效果虽然降低,但吸附平衡速率却得到提高。唐登勇等[28]以 NaCl 为主要成分,按照 $m(NaCl):m(NaOH)=3:7$ 配成混合溶液(5 g/L)对改性沸石进行脱附,脱附率可达到 95%以上。综上可知,对吸附氨氮后的沸石进行脱附,主要是通过脱附液中的 Na^+与吸附剂上的 NH_4^+发生离子交换作用而实现。但如何将此方法合理、低成本地应用到工程实际中,仍是后续需要研究的重点之一。

2.2 离子交换树脂

离子交换树脂被广泛用于水处理领域,在去除水中阴阳离子方面具有优异表现。氨氮在水中主要以游离氨和离子氨的形式存在,且在 pH 呈中性或酸性时主要以 NH_4^+存在。因此,离子交换树脂也常见于氨氮废水处理中。J. P. Chen 等[29]研究了共存离子和腐殖酸对离子交换树脂处理水中氨氮的影响。以 Amberjet 1200 Na(强酸型阳离子树脂)为例,Na^+和 K^+在溶液中共存会使该树脂对氨氮的处理能力大幅下降,而 Ca^{2+}、Mg^{2+}、腐殖酸同样会产生一定负面影响。实际水处理工艺中,生化处理后残留有机成分可能对后续氨氮去除产生影响,T. C. Jorgensen 等[30]研究了水中共存有机物(柠檬酸、乳清蛋白)对离子交换效果的影响。实验发现,仅柠檬酸存在时,斜发沸石和离子交换树脂对 NH_4^+-N 的吸附能力大幅下降,而仅有乳清蛋白存在时,离子交换树脂并未受到明显影响,斜发沸石的处理能力反而得到一定提升,这可能是因为蛋白质的两亲属性影响了溶液中 NH_4^+-N 的离子平衡。T. Wirthensohn 等[31]用几种常用阳离子树脂对厌氧消化池废水进行动态吸附实验,结果发现进水氨氮为 467 mg/L 左右时,经过离子交换后出水氨氮可保持在 2 mg/L 以下(去除率达 99%),可见离子交换树脂对氨氮废水的处理有很强的优势。另外,该团队还用 2 mol/L 的 HCl 溶液对使用后的树脂进行再生,再生后的离子交换树脂保持了 90%以上的氨氮处理效果。相较于天然沸石而言,离子交换树脂的吸附容量提高,但成本也有所增加,较高的处理能力证明其在氨氮废水处理领域的潜力,而如何做到对 NH_4^+的选择性吸附将是研究的重点。

2.3 其他材料

除沸石和离子交换树脂外,也有其他新型或改性材料被应用到该领域。Yi'an Zheng 等[32]用原位接枝聚合法合成了壳聚糖-聚丙烯酸/蛭石三维网状水凝胶,用其处理初始质量浓度为 100 mg/L 的 NH_4^+-N 废水,pH 为 4~8、吸附时间为 30 min 时,吸附量可达 20 mg/g。用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液对使用后的水凝胶成功脱附再生,且循环 5 次后吸附量没有明显下降。同时,该团队利用原位氧化还原法,成功制备聚丙烯酸/黑云母的复合水凝胶,经NaOH 活化后,该材料在较短的平衡时间内(15 min)对氨氮表现出优异的吸附效果(32.87 mg/g)[33]。T. M. Vu 等[34]用 HNO_3 和 NaOH 相继改性后的玉米芯生物炭对 100 mg/L 以下的氨氮模拟废水进行吸附,发现经 6 mol/L HNO_3 和 0.3 mol/L NaOH 分别浸渍 8、24 h 后,该吸附剂在 60 min 内即可达到吸附平衡,且 pH 为 8~9 时 NH_4^+-N 最大吸附量可达到 22.6 mg/g。由此可见,在较低的氨氮浓度范围内,用生物炭材料也可对水中 NH_4^+-N 达到较好的处理效果。

活性炭作为应用最广泛的吸附剂,也被应用到氨氮废水处理领域中。P. Vassileva 等[22]用褐煤制备的活性炭和商业活性炭对水体中的 NH_4^+进行吸附处理,并分别用硝酸、30%过氧化氢及潮湿空气对 2 种材料进行氧化改性,实验结果表明经过硝酸改性后,2 种活性炭材料对 35~50 mg/L 的 NH_4^+废水处理 2 h 后均可达到吸附平衡,且去除率均达到 90%。

吸附法因吸附容量有限,因此较适于低浓度氨氮废水的处理过程。而脱附再生的成本往往也决定了其在实际工程应用的可能性。越来越多的新型吸附剂材料被合成出来并用于氨氮废水处理研究中。同时,吸附后浓水的处理也是工业上要面临的问题之一,相关报道目前还较少。但随着氮、磷流失问题日益严重,吸附后 NH_4^+-N 的回收再利用将是解决环境污染和氮流失的有效方法之一。

3 膜分离法

膜分离法是利用特定膜的透过性对溶液中的某种成分进行选择性分离,可在室温、无相变条件下进行,主要包括电渗析、反渗透、纳滤等工艺。膜分离法适用于不同浓度范围的氨氮废水,尤其在低浓度氨氮处理工艺中被广泛选用。

A. Hasanoglu 等[35]在气液膜接触器的基础上,用疏水性聚丙烯膜和聚四氟乙烯膜组成了液-气-液的中空结构膜接触器[34]。废水中的 NH_4^+在膜的一边蒸发为 $NH_3(g)$进入中空结构中,随后被硫酸吸收液回收为硫酸铵副产物。在不同操作条件、原液温

?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

度、水动力条件下,中空结构的膜接触器对氨氮废水有极佳的处理效果,氨氮去除率可达 99.83%。A. Casadell 等[7]将不同粒径及不同方法处理后的斜发沸石与聚砜等混合,经多次处理最后浇筑为混合膜,对 NH_4^+与 K^+有很好的分离作用,斜发沸石质量占比为 70%时对 NH_4^+的分离效果最好。且 Na^+存在下,此膜可将 NH_4^+、K^+等营养性离子与 Na^+很好地分离,在生活污水回收利用方面有很大前景。

膜分离法处理氨氮废水耗能低、处理结果稳定,回收后的氨氮可重复利用,在相对较低的成本下即可实现较高的处理效率。但处理过程中膜易被污染[36],使系统处理压力过高,并出现渗漏,需定期对膜进行反洗。尤其原水浓度较高时,频繁的反洗与再生无疑会造成使用上的不便及二次污染,增加处理成本[37]。开发耐污染性强、产水性能优、使用寿命长的膜材料将是未来研究的基本方向。

4 氧化法

氧化法是将处于低价态的氨氮通过氧化方式转化为无害的高价态,主要包括电化学氧化、光催化氧化及湿式催化氧化。其中电化学氧化法和光催化氧化法主要用于中低浓度氨氮废水的处理,而湿式催化氧化在高浓度氨氮废水处理方面更具优势。

4.1 电化学氧化法

电化学氧化法利用电能使游离氨转化为氮气排放,分为直接氧化和间接氧化。直接电化学氧化过程中,氨在阳极失去电子被氧化为氮气和水;间接电化学氧化过程中,氯离子首先在阳极被氧化为游离氯,然后溶于水中与氨氮反应产生氮气[38]。影响电化学氧化法的因素主要为电流密度和氯离子浓度。

Liang Li 等[39]用 RuO_2/Ti 电极作阳极对模拟氨氮废水和实际废水进行处理,发现 Cl^-存在下,该电极对氨氮的氧化去除主要源于产生的 HClO 对氨的间接氧化,而电极-电解液界面逐步脱氢时的直接氧化作用及溶液产生的羟基自由基的间接氧化作用可以忽略。用此电极对市政废水进行电化学氧化,可将水体中的氨氮从 20 mg/L 降低到 0.5 mg/L 以下,满足各种特殊要求下的排放标准,具有推广工程应用的潜力。Shilong He 等[8]以 Ru-Ir/TiO_2 商业电极作阳极,用 PAC 填充床反应器对氨氮废水进行电化学氧化,并对氨的直接氧化和间接氧化过程进行研究。结果表明氨氮氧化过程确实包含直接氧化和间接氧化 2 种方式,氨氮的去除受入口速率、盐度、电流密度及氯离子浓度的影响较大。比较氨的电化学氧化过程与COD 氧化过程,发现 COD 的直接氧化速率快于氨氮,间接氧化时 COD 只能被·OH 氧化,而氨既可被·OH 氧化也可被活性游离氯氧化。在合适的实验条件下(pH=6.5,I=0.9 A,Cl^-为 1 500mg/L,废水进口速率为 0.8 L/h),氨氮去除率可达 80%。

与其他水处理技术相比,采用电化学氧化法处理氨氮废水药品添加量少、设备简单、占地少,既可单独使用,也可与其他技术配合使用。但电化学氧化法处理过程中消耗大量电能,造成处理成本较高,且间接氧化过程产生的余氯不能完全被消耗,余氯超标以及过程中产生的氯气都会造成二次污染。

4.2 光催化氧化

光催化氧化属于高级氧化技术的一种,在一定波长的光照下,半导体材料(如 TiO_2、ZnS 等)发生电子跃迁,产生光生电子与空穴。空穴具有较强的氧化性,可与水结合产生活性自由基,从而达到氧化目标物质的目的[14]。

近年来,采用光催化氧化技术处理水中氨氮是光催化领域广泛关注的课题之一。如何达到较好的处理效果,降低产生硝态氮、亚硝态氮的比例一直是学术界致力解决的问题。Hua Wang 等[40]在石墨相 C_3N_4 的基础上首次合成对水中氨氮有良好去除能力的不含金属物质的光催化材料——单原子层 g-C_3N_4,该材料在氙灯照射下对水中 NH_4^+-N(1.5 mg/L)的去除率可达 80%以上,且在弱碱性条件下的效果要好于酸性和中性条件下。研究表明光生空穴和自由基均参与了氨氮的氧化过程,氧化产物主要为 NO_3^--N。

Qi Wang 等[41]将光催化氧化技术与自养生物膜反硝化技术联用,达到同时处理 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的效果。将 AgI/TiO_2-NTs 和自养反硝化生物膜分别作为阳极和阴极,在可见光照射下将 NH_4^+-N 氧化为 NO_3^--N 和 NO_2^--N,随后在阴极发生脱氮反应。实验表明,在最佳条件下(pH=8,U=3.0 V),此方法对水中总氮的去除率接近 90%。

光催化氧化过程中常会产生硝态氮、亚硝态氮。针对这一问题,Dechen Sun 等[9]采用溶胶凝胶法合成一种钯改性的氮掺杂二氧化钛(TiO_2-xN_x/PdO)纳米颗粒,经可见光照射后,该材料对水中 NH_4^+-N 的处理效果较好,且可适应弱碱性环境。在溶液初始 pH 为10、初始氨氮为 25 mg/L、TiO_2-xN_x/PdO 为 0.4 g/L、可见光照强度为 100 mW/cm^2 条件下,对模拟废水中氨氮的去除率在 90%以上。研究表明氧化后的

?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

主要产物为 N_2,将 NO_3^--N 和 NO_2^--N 的产率控制在非常低的水平。为紫外光照射下氨氮光催化去除率低、环境要求严格等问题提供了很好的解决方法。

光催化氧化技术被广泛用于水处理中,在 NH_4^+-N 氧化问题上,尽管目前的实验室研究证明了该方法的优异效果,但对氧化过程的有效控制和如何将该方法合理应用到实际工艺中仍然有待进一步探索。

5 超声法

超声波作为水处理中较为新颖的处理方式,近年来也逐渐用于水中其他污染物如氨氮的处理中[42],在高浓度和低浓度氨氮废水深度处理方面[13]均取得一定效果。超声波处理氨氮废水时既可依靠空化作用对分子态氨氮进行热解与自由基氧化,生成 N_2 等逸出或 NO_3^- 等停留在废水中,达到超声法单独处理氨氮废水的目的;也可与其他方法如吹脱法[43]、吸附法[44]、化学沉淀法[45]、生物法[46]联用。

超声法处理氨氮废水的效果受实验条件影响明显。Songlin Wang 等[10]研究了输入功率、初始氨氮浓度、初始废水 pH 和曝气对氨氮去除效果的影响。实验结果表明,随着超声功率的增大,该方法对水中氨氮的去除效果呈上升趋势。挥发性的游离氨在超声作用下进入空穴中被热解,剩余的氨氮则在液相中被产生的·OH 氧化,促进了对氨氮的去除作用。初始氨氮浓度未对超声处理氨氮产生较明显的影响,在不同初始浓度下,超声法对氨氮的去除率均可达到 80%。溶液初始 pH 对氨氮去除有较大影响,具体体现在高 pH 范围内(11.0)去除率较高,低 pH 范围(3.1)的去除效果较差,这与不同 pH 下溶液中氨氮的存在形式密切相关。E. Ozturk 等[11]研究了较短时间内超声法对氨氮废水的处理效果,同样得出该方法在碱性范围内(8.2~11)具有最佳效果的结论。但该团队发现,随着初始氨氮浓度的提高,超声处理氨氮废水的效率下降,这可能与高浓度氨氮对空穴高温高压环境的抑制有关。采用超声法处理氨氮废水操作简单,在合适的 pH 范围内具有一定的去除效率,但与其他方法相比未有太大优势,因此,多数研究将超声法与其他方法联用[43,47]。

超声法对水中氨氮有一定去除效果,与其他方法联用可一定程度上提高对氨氮废水的处理效果,具有一定研究价值。但超声法处理氨氮废水的研究主要停留在实验室阶段,如何在较低成本下将其合理引入到现有水处理工艺中且不带来二次污染,将是超声法处理水体氨氮研究的重点。

6 化学沉淀法

化学沉淀法是20 世纪 90 年代兴起的一种氨氮废水处理方法,向水中加入化学药剂使氨氮转化为沉淀。其中比较成熟的是磷酸铵镁法即 MAP 法,向氨氮废水中投加 PO_4^{3-} 和 Mg^{2+},使之与废水中的 NH_4^+ 生成难溶的磷酸铵镁 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$,再经重力沉淀作用分离。该方法在去除水中氨氮污染的同时,所得沉淀可用作复合肥料,实现废物利用。

MAP 法在不同浓度氨氮废水处理中均有应用。有报道指出,MAP 沉淀法的药剂费用占处理费用(包括投资)的 70%[48],因此与其他方法相比,化学沉淀法在高浓度氨氮污染处理中更具优势。如何保证高效处理低浓度氨氮废水,同时最大限度降低成本是低氨氮浓度范围内研究的重点。研究表明[49],MAP 法在生成磷酸铵镁沉淀的同时伴随其他副反应的发生,降低了对 NH_4^+-N 的处理效果,同时反应后溶液中常有余磷残留,造成资源浪费与二次污染。因此,对 MAP 法的研究多集中于实验条件的优化,以使资源得到最大化利用,从而降低成本并减少二次污染。

Haiming Huang 等[50]以废磷酸作为磷源,MgO 作为镁源,在 $n(Mg):n(N):n(P)$ 为 3:1:1 投加量下处理垃圾渗滤液中的氨氮,既解决了磷酸需大量 NaOH 中和的弊端,也将氨氮去除率提高到 83%。该研究使用廉价的镁源和磷源,在保证较高去除率的同时,整个过程成本比相同情况下的正常 MAP 法下降了 68%。吴彦瑜等[48]用 MAP 法对生物处理后的垃圾渗滤液进行深度处理,结果表明,pH 为 10、搅拌时间为 30 min、$n(Mg):n(N)=1.41$、$n(N):n(P)=1.34$ 时,氨氮去除率达到最大值 71.2%,生成的沉淀主要为磷酸铵镁,且反应后体系溶液余磷残留趋近于零。目前化学沉淀法的研究还主要停留在实验室探究阶段,寻找廉价的镁源与磷源组合方式、高效低污染的实验条件将是该方法用于低浓度氨氮废水处理的基础。

7 结语和展望

随着污染排放标准的趋于严格以及工业废水的不断复杂化,仅仅依靠传统的生化方法已不能满足对氨氮的处理需求。引入合理的物理化学方法对低浓度氨氮废水进行深度处理已成为水处理领域的主要研究方向之一。目前实验室开展的研究较多,但只有极少数工艺可以成功运用到实际废水的处理过程

?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

中。笔者认为,低浓度氨氮废水的深度处理从研究阶段到应用阶段,应着重解决如下问题:

(1)降低或避免二次污染的产生。折点氯化法、电化学氧化法和化学沉淀法在目前研究基础下仍有氯胺等副产物或氯、磷剩余,可与其他方法联用、对二次污染物循环再利用等解决过程中的二次污染。

(2)浓水或产物的资源化利用。吸附法、膜分离法处理氨氮废水实际是目标污染物的转移,吸附或分离后氨氮的处置将是实际工程应用中需考虑的问题;化学沉淀法产生的磷酸铵镁可作为肥料使用。富集与资源化利用符合可持续发展的要求,未来在研究低浓度氨氮废水处理时可作为后续环节考虑。

(3)成本问题。吸附剂、膜的制备成本,化学沉淀法中药剂投加成本、设备造价和运行维护成本,都将影响各方法在低浓度氨氮废水处理中的推广应用。因此吸附剂的再生研究、膜的重复利用和去污染问题、工艺的流程优化等也将是未来研究方向之一。

参考文献

[1] 赵英民. "十三五"生态环境保护规划[J]. 环境经济,2016,37(增刊):12.

[2] Daims H,Lebedeva E V,Pjevac P,et al. Complete nitrification by *Nitrospira* bacteria[J]. Nature,2015,528(7583):504-509.

[3] Liao P H,Chen A,Lo K V. Removal of nitrogen from swine manure wastewaters by ammonia stripping [J]. Bioresource Technology,1995,54(1):17-20.

[4] Kuypers M M M,Sliekers A O,Lavik G,et al. Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea[J]. Nature,2003,422(6932):608-611.

[5] Pressley T A,Roan S G,Bishop D F. Ammonia-nitrogen removal by breakpoint chlorination[J]. Environmental Science & Technology,1972,6(7):622-628.

[6] Feng Zhongmin,Sun Ting. A novel selective hybrid cation exchanger for low-concentration ammonia nitrogen removal from natural water and secondary wastewater[J]. Chemical Engineering Journal,2015,281:295-302.

[7] Casadella A,Kuntke P,Schaetzle O,et al. Clinoptilolite-based mixed matrix membranes for the selective recovery of potassium and ammonium[J]. Water Research,2016,90:62-70.

[8] He Shilong,Huang Qing,Zhang Yong,et al. Investigation on direct and indirect electrochemical oxidation of ammonia over Ru-Ir/TiO_2 anode[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2015,54(5):1447-1451.

[9] Sun Dechen,Sun Wuzhu,Yang Weiyi,et al. Efficient photocatalytic removal of aqueous NH_4^+-NH_3 by palladium-modified nitrogen-doped titanium oxide nanoparticles under visible light illumination,even in weak alkaline solutions[J]. Chemical Engineering Journal,2015,264:728-734.

[10] Wang Songlin,Wu Xiaohui,Wang Yansong,et al. Removal of organic matter and ammonia nitrogen from landfill leachate by ultrasound[J]. Ultrasonics Sonochemistry,2008,15(6):933-937.

[11] Ozturk E,Bal N. Evaluation of ammonia-nitrogen removal efficiency from aqueous solutions by ultrasonic irradiation in short sonication periods[J]. Ultrasonics Sonochemistry,2015,26:422-427.

[12] Huang Haiming,Liu Jiahui,Xu Chunlian,et al. Recycling struvite pyrolysate obtained at negative pressure for ammonia nitrogen removal from landfill leachate[J]. Chemical Engineering Journal,2016,284:1204-1211.

[13] 孙锦宜. 含氮废水处理技术与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2003:130.

[14] 鲁璐,祁贵生,王焕. 低浓度氨氮废水处理实验研究[J]. 当代化工研究,2013(1):42-46.

[15] 黄海明,肖贤明,晏波. 折点氯化处理低浓度氨氮废水[J]. 水处理技术,2008,34(8):63-65.

[16] 张文成, 安立超. 焦化废水脱氮处理技术进展[J]. 环境工程学报,2004,5(3):23-27.

[17] 黄军,邵永康. 高效吹脱法+折点氯化法处理高氨氮废水[J]. 水处理技术,2013,39(8):131-133.

[18] Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal:a review[J]. Bioresource Technology,2006,97(9):1061-1085.

[19] Alshameri A,Yan Chunjie,Al-Ani Y,et al. An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite:Kinetics,isotherms,and thermodynamics[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,2014,45(2):554-564.

[20] Zheng Yi'an,Wang Aiqin. Superadsorbent with three-dimensional networks:from bulk hydrogel to granular hydrogel[J]. European Polymer Journal,2015,72:661-686.

[21] Zhang Jishi,Wang Qinqing. Sustainable mechanisms of biochar derived from brewers' spent grain and sewage sludge for ammonia-nitrogen capture[J]. Journal of Cleaner Production,2016,112(5):3927-3934.

[22] Vassileva P,Tzvetkova P,Nickolov R. Removal of ammonium ions from aqueous solutions with coal-based activated carbons modified by oxidation[J]. Fuel,2009,88(2):387-390.

[23] Moradi O,Zare K. Adsorption of ammonium ion by multi-walled carbon nanotube:kinetics and thermodynamic studies[J]. Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures,2013,21(6):449-459.

[24] Huang Haiming,Xiao Xianming,Yan Bo,et al. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent[J]. Journal of Hazardous Materials,2010,175(1/2/3):247-252.

[25] Li Huang,Li Liang,Dong Wenbo,et al. Removal of ammonia by OH radical in aqueous phase[J]. Environmental Science & Technology,2008,42(21):8070-8075.

[26] Wan Chunli,Ding Shuai,Zhang Chen,et al. Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from sludge fermentation liquid by zeolite adsorption:Mechanism and application[J]. Separation and Purification Technology,2017,180:1-12.

?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[27] Zhang Wei,Zhou Zhen,An Ying,et al. Optimization for zeolite regeneration and nitrogen removal performance of a hypochlorite-chloride regenerant[J]. Chemosphere,2017,178:565-572.
[28] 唐登勇,郑正,郭照冰,等. 改性沸石吸附低浓度氨氮废水及其脱附的研究[J]. 环境工程学报,2011,5(2):293-296.
[29] Chen J P,Chua M L,Zhang Beiping. Effects of competitive ions humic acid,and pH on removal of ammonium and phosphorousfrom the synthetic industrial effluent by ion exchange resins[J]. Waste Management,2002,22(7):711-719.
[30] Jorgensen T C,Weatherley L R. Continuous removal of ammonium ion by ion exchange in the presence of organic compounds in packed columns[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology,2006,81(7):1151-1158.
[31] Wirthensohn T,Waeger F,Jelinek L,et al. Ammonium removal from anaerobic digester effluent by ion exchange[J]. Water Science and Technology,2009,60(1):201-210.
[32] Zheng Yi'an,Xie Yuntao,Wang Aiqin. Rapid and wide pH-independent ammonium-nitrogen removal using a composite hydrogel with three-dimensional networks [J]. Chemical Engineering Journal,2012,179:90-98.
[33] Zheng Yi'an,Wang Aiqin. Preparation and ammonium adsorption properties of biotite-based hydrogel composites[J]. Industry & Engineering Chemistry Research,2010,49(13):6034-6041.
[34] Vu T M,Trinh V T,Doan D P,et al. Removing ammonium from water using modified corncob-biochar[J]. Science of the Total Environment,2017,579:612-619.
[35] Hasanoglu A,Romero J,Pérez B,et al. Ammonia removal from wastewater streams through membrane contactors:experimental and theoretical analysis of operation parameters and configuration [J]. Chemical Engineering Journal,2010,160(2):530-537.
[36] Madaeni S S,Sasanihoma A,Zereshki S. Chemical cleaning of reverse osmosis membrane fouled by sugar solution[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering,2010,5(5):691-700.
[37] 刘莉峰,宿辉,李凤娟,等. 氨氮废水处理技术研究进展[J]. 工业水处理,2014,34(11):13-17.
[38] 欧阳超,尚晓,王欣泽,等. 电化学氧化法去除养猪废水中氨氮的研究[J]. 水处理技术,2010,36(6):111-115.
[39] Li Liang,Liu Yan. Ammonia removal in electrochemical oxidation:mechanism and pseudo-kinetics[J]. Journal of Hazardous Materials,2009,161(2/3):1010-1016.
[40] Wang Hua,Su Yan,Zhao Huanxin,et al. Photocatalytic oxidation of aqueous ammonia using atomic single layer graphitic-C_3N_4[J]. Environmental Science & Technology,2014,48(20):11984-11990.
[41] Wang Qi,Xu Jianjia,Ge Yaohua,et al. Efficient nitrogen removal by simultaneous photoelectrocatalytic oxidation and electrochemically active biofilm denitrification[J]. Electrochimica Acta,2016,198:165-173.
[42] 顾年福,解幸幸,缪应祺. 超声波在高浓度氨氮废水处理中的应用[J]. 污染防治技术,2006,19(2):9-11.
[43] 彭人勇,陈康康,李艳琳. 超声吹脱处理印染废水中氨氮的研究[J]. 环境科学与技术,2010,33(10):171-173.
[44] 缪应菊,敖显宇,胡庆林,等. 改性粉煤灰超声辅助吸附低浓度氨氮废水的研究[J]. 环境科学与技术,2016,39(6):145-149.
[45] Huang Haiming,Zhang Peng,Xiao Jing,et al. Repeatedly using the decomposition product of struvite by ultrasound stripping to remove ammonia nitrogen from landfill leachate[J]. Ultrasonics Sonochemistry,2017,38:622-628.
[46] 唐欣,乔森,周集体. 低强度超声对短程硝化污泥活性的影响[J]. 安全与环境学报,2017,17(1):273-278.
[47] Zheng Min,Liu Yanchen,Xu Kangning,et al. Use of low frequency and density ultrasound to stimulate partial nitrification and simultaneous nitrification and denitrification[J]. Bioresource Technology,2013,146:537-542.
[48] 吴彦瑜,彭晓春,陈志良,等. MAP 沉淀法去除渗滤液中低浓度氨氮[J]. 环境工程学报,2013,7(3):925-930.
[49] 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.
[50] Huang Haiming,Xiao Dean,Zhang Qingrui,et al. Removal of ammonia from landfill leachate by struvite precipitation with the use of low-cost phosphate and magnesium sources[J]. Journal of Environmental Management,2014,145:191-198.

[作者简介] 张文龙(1992—),博士研究生。电话:18729593243,E-mail:zhangwenlong@stu.xjtu.edu.cn. 通讯联系人:冯江涛,博士,副教授,E-mail:fjtes@xjtu.edu.cn。

[收稿日期] 2019-03-15(修改稿)

·水处理知识讲座·

什么是纤维球滤料?

纤维球滤料是近年来过滤技术的新材料, 是过去砂子、陶粒、泡沫塑料等滤料的进一步发展。用化学纤维丝制成的纤维球滤料与传统的填料不同, 是可以压缩的软性滤料,空隙率大,占滤料层的 93%~95%。在过滤过程中,由于水流经过滤层产生阻力,引起滤料层压缩,其空隙是沿着水流的方向逐渐变小,因而过滤水质好。滤速可达 20~85 m/h,比砂滤料具有截留量大、滤速高、水头损失小、工作周期长等优点。纤维球滤料的再生需用气、水反冲,再反复使用。目前,国内外都在进一步开发研制纤维球滤料。日本尤尼奇卡公司用聚酯纤维制作的纤维球滤料的物理性能如下:15~20 nm; 滤球径 10~30 mm;密度为 1.38 g/cm^3;填充密度:50 kg/m^3;孔隙率:96%;比表面积 3 000 m^2/m^3;滤速达 20~85 m/h;实际截泥量 6 kg/m^3。用气水反冲,冲洗水量为过滤水量的 1%~2%。

(摘自《工业水处理技术问答及常用数据》)

?1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net