

宝鸡文理学院学报(自然科学版),第27卷,第4期,第298-302页,2007年12月

Journal of Baoji University of Arts and Sciences (Natural Science), Vol. 27, No. 3, pp. 298-302, Dec. 2007

特高浓度氨氮废水吹脱复合氧化处理技术研究*

陈雅红¹,陈艳玲¹,徐 芑²,周文富¹

(1. 三明学院 化工工程系, 福建 三明 365004; 2. 厦门大学 化学系, 福建 厦门 361005)

摘要:目的 研究氨氮含量为 44.16 g/L 的高浓度废水处理技术,探讨反应温度、pH 值、反应时间、温度、吹脱工艺对氨氮去除、COD 去除率的影响。方法 在水温 106 ℃, pH = 11.0 ~ 11.2, 采用空气吹脱处理 18 min, 气液比 150 : 1 左右; 残余液用一定浓度的复合氧化剂处理。结果 经过处理, 一次氨氮去除率达 91.50%, 氨氮含量 120 mg/L, COD 50 mg/L 符合国家排放标准。结论 该处理方法简单、可靠、方便, 具有较高的实用性和可操作性。

关键词:高浓度氨氮; 吹脱; 氧化还原; 复合处理工艺

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1007-1261(2007)04-0298-05

The treatment technology of super-highly concentrated ammonia-nitrogen wastewater by blowing air and oxidation recombination

CHEN Ya-hong¹, CHEN Yan-ling¹, XU Pen², ZHOU Wen-fu¹

(1. Department of Chemistry & Biological Engineering, Sanming University, Sanming 365004, Fujian, China;

2. Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: **Aim** To study the treatment technology of wastewater in which ammonia-nitrogen content is 44.16 g/L, and discuss the reaction temperature, pH value, reaction time, temperature, and the effect that blower methodology on the remover of COD in ammonia-nitrogen wastewater. **Methods** The wastewater temperature is 106 ℃, pH = 11.0 ~ 11.2, air blower curing time is 18 mins, the ratio of gas-liquid is about 150 : 1, the remainder liquid was disposed with certain concentration of mixture oxidants. **Results** The wastewater was disposed by the air blower and oxidating technologies, the removal ratio of ammonia-nitrogen can reach as high as 91.50% one time, ammonia-nitrogen content is less than or equal to 120 mg/L, COD is less than or equal to 50 mg/L, which agree with Chinese Wastewater Discharge Standard. **Conclusion** The method is simple, reliable, convenient, and is a practical one for super-highly concentrated ammonia-nitrogen wastewater treatment.

Key words: super high concentration ammonia-nitrogen; blowing air; oxidation-reduction; recombination treatment methodology

1 引言

随着我国经济的高速发展,各种污染物的排放量也急剧增加,水资源的严重污染,已成为制约我国经济可持续发展的重要因素之一。根据国家环境检测总站的报道^[1-7],我国城市地表水的主

要污染物是氨氮、酚等。过量的氨氮排入水体导致水体富营养化,引起水中藻类及微生物大量繁殖,严重时会使水中溶解氧下降,鱼类大量死亡,并使饮用水产生异味。此外,水体中大量的 Cl⁻ 离子对某些金属如铜等具有腐蚀性。当废水的回

* 收稿日期:2007-09-03,修回日期:2007-10-02. 通讯联系人:周文富, E-mail: zff79@sina.com

作者简介:陈雅红(1984-),女,福建三明人,硕士,研究方向:环境工程水污染技术。

周文富(1952-),男,福建莆田人,教授,研究方向:有机金属配合物合成及教学。

收使用时废水中的微生物大量繁殖,依附在输水管的管壁,堵塞管道和用水设备;排入江河的废水,氨氮被氧化生成硝酸盐,还会影响水生生物甚至人类的健康^[1-15]。因此,废水脱氮处理受到人们的广泛关注。文献报道主要的脱氮方法有折点加氯、生物硝化和反硝化。气体吹脱和离子交换、化学沉淀、化学催化氧化还原法、电渗析法、电解法、中空纤维膜分离法等^[1-18]。虽然高浓度氨氮废水的处理方法有多种,文献报道不下数千篇^[1-10],但是目前国内外还没有一种能够兼顾流程简单,投资省,技术成熟,控制方便,无二次污染等各个方面的特高浓度氨氮废水处理办法。如何经济有效地处理高浓度氨氮废水,仍是摆在环境工程面前的一道亟待解决的难题。

本研究对特高浓度氨氮废水处理,采用空气搅拌,与传统常压无搅拌相比反应时间缩短,且脱氮效率提高 25%~33%,对 COD 也有很高的去除效率。后期在 96~103 ℃ 间用强氧化剂在触媒催化下进行氧化还原反应,并进一步吹脱,可将废水中残余的 NH_4^+ 和联二脲及 COD 彻底氧化为 N_2 等,大大提高了废水中氨氮去除率,本工艺可实现一次性达标排放。

2 实验部分

2.1 试剂与试验仪器

试剂:配制不同浓度(0.1~1 mol/L)的 NaOH(CP)溶液;37%的工业品甲醛溶液(其中含有的少量甲酸已除去),酚酞(AR),甲基红(AR)等。废水氨氮含量为 44.16 g/L 的母液,氧化剂 A、B。废水来自国内某化工厂,废水组成: NH_4^+ , Cl^- , Na^+ , H^+ , 联二脲,氯胺等,其组分含量见表 1。

表 1 废水成分及含量

Wastewater Mother Liquid	Tonnage / $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	pH	COD / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Cl^- / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{N}$ / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
Acidic	11.45	4.8	2.480	186.000	44.160
Basic	1.45	8.5	0.0899	0.205	0.535

主要实验仪器:WZ-1 水环式真空泵,刺形分馏柱、真空系统,气体吹脱装置,溶解氧测定仪,电位滴定仪等。

处理后的水质要求达到固体物、浊度、色泽、色度、臭味、电导率、生化需氧量(BOD)、化学需

氧量(COD),有机氮等符合国家排放标准。

2.2 实验方法

往三颈瓶中加入废水 100 ml,调至一定的 pH 值,装上刺形分馏柱和温度计,以便控制三颈瓶液温和分馏柱顶气相温度。装上真空通气管,控制好回流比,加热到待定温度段吹脱,按表 2 不同反应时间取样,测试氨氮去除率, COD 去除率。为防止吹脱出的氨氮造成二次污染,需在吹脱冷凝管后设置吸氮装置,吸收逸出的氨气,残余氨氮用质量浓度为 6%的高锰酸钾和触媒复合氧化剂进行催化氧化,使溶液残余的 NH_4^+ 和联二脲等氧化为 N_2 挥发。

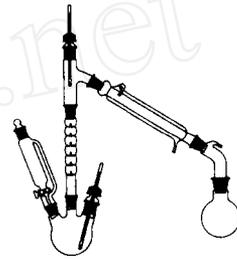


图 1 滴加蒸出反应装置

Fig. 1 The reactive distillation column

酸性废水 100 mL 用一定浓度的 NaOH 调节不同的 pH 值。并控制不同的反应时间和反应温度,塔顶温度控制在 40~45 ℃ 之间,以气液比为 150:1 吹脱(条件如表 2),用 KMnO_4 复合氧化剂氧化处理,加热时间为 6、12、18、25 min,并计算 KMnO_4 用量。一系列对比实验结果列入表 2。注意:脱氮率按照下式计算:

$$\text{脱氮率} = \frac{\text{废水含氮量} - \text{残余含氮量}}{\text{废水含氮量}} \times 100\%$$

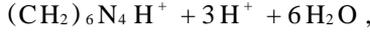
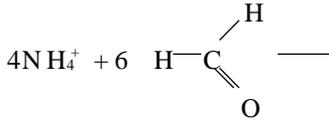
表 2 吹气下反应时间、温度、pH 与废水的脱氮率关系

Table 2 The relations of blowing-off NH_3 rate in wastewater with reaction time, pH, and temperature

No	t_{reaction} / min	T_{react} /	T_{top} /	pH	NH_3 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Blowing-off NH_3 / %
1	6	103~106	49~50	10	6.4	85.42
2	12	103~106	49~50	6	26.2	40.76
3	12	103~106	49~50	8	13.0	70.65
4	12	103~106	49~50	10	4.5	89.81
5	18	103~106	49~50	11	3.9	91.16
6	18	80~83	49~50	6	18.0	59.24
7	18	87~90	49~50	10	10.0	77.31
8	18	97~100	49~50	11	6.5	85.33
9	25	103~106	49~50	12	3.6	91.84

2.3 分析方法

废水中的残余氨氮含量用甲醛法进行测定:



用酚酞作指示剂,步骤为:加入 3 mL 中性甲醛溶液,1~2 滴酚酞,摇匀,静置 1 min 后,用 0.10 mol/L 标准 NaOH 溶液滴定至呈淡红色且 30 s 不褪色为终点。如果溶液中有游离态的 H^+ ,先加甲基红指示剂,用 NaOH 溶液滴定至黄色,然后再加甲醛进行测定。甲醛中含有微量的甲酸,用 0.10 mol/L 标准 NaOH 溶液中和至酚酞指示剂显淡红色。

加 2 滴 1 mol/L 的 NaOH 溶液,调节 pH 值至 9.0、10.0、11.0、12.0,加热 6 min 比照。用酚酞作指示剂,取 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液滴定已处理的废水溶液,使溶液从无色变为浅红色,所用 NaOH 的体积记为 V_1 ,COD 测定是在一定水样中加标准 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{AgSO}_4$ 溶液,加热回流 2 h,降至室温后,以亚铁灵作指示剂,用 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液滴定,计算水样消耗氧的质量 (mg) 即 COD 值。总氮测定采用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 紫外分光光度法;DO 测定采用溶解氧测定仪;碱度采用电位滴定法测定。

3 实验工艺

氨氮废水的吹脱法处理是在碱性条件下,利用氨氮的气相浓度和液相浓度间的气液平衡进行分离,脱氨率与温度、时间、废水溶液的 pH 值、气液比有关。各种因素对实验结果的影响概述如下。

3.1 pH 值的影响

当反应时间控制在 18 min,塔顶温度控制在 106 时,实验结果表明,pH 值与脱氨率成正比例关系,脱氨率随着 pH 值升高而提高,几乎呈现出线性关系(见图 2)。经过脱氨后的母液中残留氨的浓度与 pH 值的关系呈现出近似线性反比关系,随着 pH 值的升高,脱氨后的母液中残留氨的浓度明显下降(见图 2)。图 2 中的虚线是线性拟合的结果,这种变化可用 2 个线性方程来表示即:

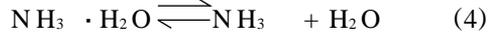
$$\text{NH}_3 / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} = 52.08 - 3.82 \text{ pH} \quad (1)$$

$$\text{Desamination} / \% = -17.81 + 8.62 \text{ pH} \quad (2)$$

其(1)和(2)式的线性相关系数分别为:

$$R^2_{(1)} = 0.9127 \quad R^2_{(2)} = 0.9131$$

上述原因可根据铵盐的形成与电离平衡关系式作出合理解释: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 \longrightarrow$



当 pH 值升高时(3)式反应向左进行,而(4)式平衡向右移动,导致 NH_4^+ 以 NH_3 的形式溢出,从而提高了脱氨率。

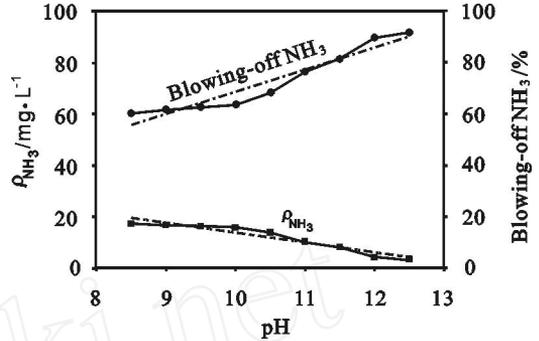


图 2 吹气下 pH 值与废水脱氨率的影响

Fig. 2 The effect of pH on blowing off the high concentration NH_3 rate

3.2 反应温度的影响

反应温度对脱氨率的影响主要是反应的热力学影响,当温度升高时,反应速率加快,能在较短的时间内使反应达到平衡状态,而 NH_3 在废水中的溶解度随温度的升高而降低,促使(3)、(4)式反应向着生成 NH_3 的方向进行移动,导致了脱氨率的提高。实验表明,在实验室中采用较高的温度就可以大大提高脱氨率(见 3)。但当温度 T 100 时,废水开始沸腾,导致水的蒸发量也大大提高,使蒸出的 NH_3 反而被水稀释,不利于硫酸铵的重结晶回收。因此塔顶温度需控制在较低状态,以保持稳定的较低的水蒸发量,此外防止管道铵盐结晶也是影响该工艺设计成败的关键因素之一。

表 3 吹气下反应温度与废水脱氨率的关系

Table 3 The relations of reaction temperature and blowing-off NH_3 rate in wastewater

No	T_{react} /	pH	t_{react} / min	NH_3 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Blowing-off NH_3 / %
1	80	11.2	18	21.0	53.54
2	90	11.2	18	19.0	55.66
3	100	11.2	18	22.0	50.18
4	106	11.2	18	3.6	91.86

3.3 加热时间对脱氨率的影响

适当延长加热时间能够提高脱氨率。当加热时间小于 20 min 时,加热时间与脱氨率呈线性增长关系,继续延长反应时间脱氨率的变化不大。

在工业生产中可以选适当的加热时间,既保证处理效果又能够使处理费用处于较低的水平。加热时间控制在 12 min 为宜。加热时间与废水脱氨率的关系见表 2。另外非吹气条件下,釜温为 106 °C, pH = 11.2 时,反应时间与废水脱氨率的关系见表 4。比较表 2 和表 4 不难看出,在非吹气条件下反应时间与废水脱氨率的关系显然不同于吹脱条件。

表 4 非吹气下反应时间与废水脱氨率的关系

Table 4 The relations between reaction time and deammonia (NH₃/NH₄⁺) efficiency in wastewater when don't blow air

No	t _{react} / min	NH ₃ / g · L ⁻¹	deammonia efficiency/ %
1	10	19.4	56.07
2	12	18.3	58.54
3	15	17.3	60.86
4	18	16.8	61.88
5	20	16.6	62.25
6	22	16.2	63.29
7	25	15.7	64.25
8	30	15.5	64.83

3.4 真空精馏吹脱复合提浓处理

在碱性条件下,利用氨氮的气相浓度和液相浓度之间的气液平衡关系进行分离,应用刺形分馏柱真空精馏提浓处理,控制温度和气液比不变的情况下调节不同的 pH,测定其废水的脱氨率。实验结果表明:氨氮的吹脱效率与温度、pH、气液比有关,控制吹脱效率高低的因素是温度,气液比和 pH(见表 5 和表 6)。

表 5 吹气时 pH 值与酸性废水脱氨率的关系

Table 5 The relation of between pH and deammonia efficiency in acidic wastewater when blowing air

No	pH	t _{react} / min	T _{react} / °C	NH ₃ / g · L ⁻¹	Blowing-off NH ₃ / %
1	7	12	87 ~ 88	31.0	29.90
2	10	18	98 ~ 102	15.5	64.95
3	11	18	98 ~ 102	10.4	76.36
4	11.5	18	103 ~ 106	0.3	99.33

表 6 非吹气下 pH 值与碱性废水脱氨率的关系

Table 6 The relation of between pH and deammonia efficiency in basic wastewater when don't blow air

No	pH	t _{react} / min	T _{react} / °C	NH ₃ / g · L ⁻¹	Deammonia efficiency/ %
1	10.0	18	103	18.85	57.13
2	10.5	18	103	17.52	60.33
3	11.0	18	103	17.91	59.44
4	11.5	18	103	15.15	65.69
5	12.0	18	103	14.00	68.30

3.5 氧化剂的影响

在酸性条件下,以一定质量的氧化剂 A 和 B,对前面已经处理过的二次废水(氨含量为 16.8 g/L)再次进行氧化处理,每次实验取二次废水 100 mL,其 pH = 11.2,处理结果列入表 7。

表 7 吹气下氧化剂对废水的脱氨率关系

Table 7 The effect of oxidant on blowing-off NH₃ efficiency in wastewater (pH = 11.2)

No	W _{AB} / %	T _{react} / °C	t _{react} / min	NH ₃ / g · L ⁻¹	Blowing-off NH ₃ / %	
					Oxidation	Total
1	2	90	10	15.8	5.95	64.22
2	4	100	10	11.4	32.14	74.18
3	6	106	12	6.0	64.28	86.41
4	6	106	18	1.1	93.45	97.51
5	4	100	20	14.9	11.31	66.26
6	6	106	25	0.8	95.24	98.19

3.6 吹气与不吹气情况下脱氨率的比较

在其他反应条件相同的情况下,不同 pH 值对于脱氨效率的影响结果如图 3 所示。由图 3 可以看出在相同 pH 值条件下,吹气能够提高脱氨效率,而且增加的幅度比较明显。但当 pH = 11.5 之后变化趋缓, pH = 12 时吹气和不吹气的脱氨效率几乎相同。故最佳的 pH 应控制在 11.5 ~ 11.8 之间进行吹气脱氨为宜。

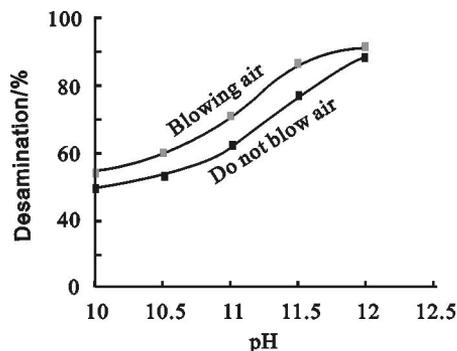


图 3 吹气与不吹气情况下 pH 值与脱氨率的关系

Fig. 3 The relation between pH and deammonia efficiency in wastewater when blowing air or don't

4 结论

(1)在碱性条件 pH 控制为 10.5 ~ 11.0,温度 103 °C,对氨氮浓度高达 5.0 ~ 44.6 g/L 的特高浓度氨氮废水,一次真空吹脱氨氮效率可达 91%,COD 达 86% 以上,但吹脱在常温状态去除效率不佳。

(2)采用真空空气搅拌,与传统常压无搅拌相比较,反应时间缩短,且脱氨效率提高 25% ~ 33%。对 COD 也有很高的去除效率。

(3) 后期用强氧化剂在触媒存在下,反应温度在 96~103 ℃ 间进行氧化还原,并同时进一步吹脱,可将废液中残余的 NH_4^+ 和联二脲及 COD 彻底氧化为 N_2 等气体,大大提高了废水中氨氮去除效率,本工艺可实现一次达标排放。本实验采用吹脱法与氧化还原法相结合的工艺方法,实验结果表明能够提高废水处理的脱氨效率。

虽然高浓度氨氮废水的处理方法有多种,但是目前国内外还没有一种能够兼顾流程简单,投资少,技术成熟,便于控制以及无二次污染等优势的处理方法,如何经济有效地处理高浓度氨氮废水,依然是摆在环境工程面前一道亟待攻克的难题。上述处理后的废水,若需回收循环使用,需进一步净化,可采用微生物处理或者其他方法^[19-20]处理,本文不再赘述。

参考文献:

- [1] 王有东,瞿钧,谢刚. 超声波吹脱技术处理高浓度氨氮废水试验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 2(2): 59-63.
- [2] OZTURK I, AL TINBAS M, KOYUNCU I, et al. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates [J]. *Waste Management*, 2003, 23(5): 441-446.
- [3] 杨晓奕,蒋展鹏,潘咸峰. 膜法处理高浓度氨氮废水的研究[J]. 水处理技术, 2003, 9(2): 85-88.
- [4] LEE S I, WEON S Y, LEE C W, et al. Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern[J]. *Chemosphere*, 2003, 51: 265-271.
- [5] YANG M, KAZUYA U, HARUKI M. Ammonia removal in bubble column by ozonation in the presence of bromide[J]. *Wat Res*, 1999, 33(8): 1911-1917.
- [6] KARGI F, PAMUKUGLU M Y. Adsorbent supplemented biological treatment of pretreated landfill leachate by fed - batch operation [J]. *Bioresource Technology*, 2004, 94: 285-291.
- [7] RUIZ G, JEISON D, CHAMY R. Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration [J]. *Water Research*, 2003, 37: 1371-1377.
- [9] 蒋建国,陈嫣,邓舟,等. 沸石吸附法去除垃圾渗滤液中氨氮的研究[J]. 给水排水, 2003, 29(3): 6-9.
- [10] MILAN Z, SANCHEZ E, WEILAND P, et al. Ammonia removal from anaerobically treated pig-gery manure by ion exchange in columns packed with homoionic zeolite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 1997, 66(1): 65-71.
- [12] 李红岩,高孟春,杨敏,等. 组合式膜生物反应器处理高浓度氨氮废水[J]. 环境科学, 2002, 23(5): 62-65.
- [13] 刘俊新,王秀衡. 高浓度氨氮废水亚硝酸盐型与硝酸盐型脱氮的比较研究[J]. 工业用水与废水, 2002, 33(3): 1-4.
- [14] 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.
- [15] OLAV A, SLIEKERS K A, THIRD W A, et al. CANON and Anammox in a gas-lift reactor [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2003, 218: 339-344.
- [16] HENZE M, GUJER W, MINO T, et al. Activated sludge model No. 2D, ASM2D [J]. *Water Sci Technol*, 1999, 39(1): 165-182.
- [17] EGLI K, FANGER U, ALVATEZ P J J, et al. Enrichment and characterization of an anammox bacterium from a rotating biological contactor treating ammonium-rich leachate [J]. *Arch Microbiol*, 2001, 175(2): 198-207.
- [18] JETTEN M S, STROUS M, van de PAS-SCHOONEN K T, et al. The anaerobic oxidation of ammonium [J]. *FEMS Microbiol Rev*, 1998, 22(5): 421-437.
- [19] 赵宗升,刘鸿亮,李炳伟,等. 高浓度氨氮废水的高效生物脱氮途径[J]. 中国给水排水, 2001(5): 24-28.
- [20] 钟理,谭春伟,胡孙林,等. 氨氮废水降解技术进展[J]. 化工科技, 2002(2): 59-62.

(编校:邓珠平)