

学校编码: 10384  
学号: 20620141151392

分类号\_\_\_\_密级\_\_\_\_  
UDC\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

氨氮废水催化湿式氧化处理的催化剂研制  
及弱酸对反应影响的研究

Development of Catalysts for CWAO of Ammonia and the  
Effect of Weak Acid on Reaction

王子丹

指导教师姓名: 陈秉辉 教授  
专业名称: 化学工程  
论文提交日期: 2017 年 5 月  
论文答辩时间: 2017 年 5 月  
学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_  
评 阅 人: \_\_\_\_\_

2017 年 5 月

# 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 摘要

氨氮废水对环境的危害日益严重，无害化处理迫在眉睫。催化湿式氧化法（CWAO）是一种有效处理氨氮废水的方法，可在空气条件下一性将氨氮转化为无害的氮气。本文采用 CWAO 处理氨氮废水，从解决催化剂活化氧能力及 pH 对反应的影响这两个角度出发，进行催化剂及弱酸对反应影响的研究。首先，利用 Pd 和 Ni 的协同作用，研制出低温高效双金属 PdNi/Darco G60 催化剂。然后，根据 pH 对氨氮氧化反应的影响，创新性地利用弱酸根离子调节反应过程中  $H^+$  的量，在温和的反应条件下提高催化剂催化湿式氧化性能。主要研究结果如下：

第一，载体和制备方法筛选表明，化学还原法制备的 Pd/Darco G60 催化剂催化湿式氧化氨氮性能最佳，当 Pd 负载量大于 3% 时，热处理温度对催化性能影响较大。Pd/Darco G60 催化剂具有一定的抗硫性能，硫会降低催化剂活性，但影响不大。第二活性组分 Ni 的添加可进一步提高 Pd/Darco G60 催化剂的催化性能。当 Pd:Ni 的质量比为 2:1 时，效果最好，在 140 °C 时氨氮转化率接近 100%，即使在 120 °C 的低温条件下，也可达 80% 以上的转化率。XRD、CO-TPR、XPS 等结果表明，钯镍之间的协同作用调整了催化剂表面氧物种的活性和覆盖度，提高了氨氮转化率。

第二，弱酸根的加入能有效降低反应体系对 pH 的依赖，提高氨氮催化氧化反应活性，及最终产物  $N_2$  的选择性。弱酸根的作用归结于两方面：1) 弱酸根的加入能与  $H^+$  结合生成弱酸分子， $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$  因  $H^+$  的消耗而右移， $NH_3$  浓度的提升有利于反应活性的提高；2) 弱酸分子的生成也导致  $HNO_2 \rightleftharpoons NO_2^- + H^+$  电离平衡右移， $NO_2^-$  量的提升有利于  $NH_4^+ + NO_2^- = N_2 + 2H_2O$  反应，进而导致氨氮转化率和  $N_2$  选择性的提高。

第三，弱酸根的加入进一步提高了 PdNi/Darco G60 在温和反应条件下的氨氮催化氧化性能；显著改善了 Ru/TiO<sub>2</sub> 和 RuCo/TiO<sub>2</sub> 催化剂对  $N_2$  的选择性。氨氮催化氧化反应对表面氧活性和覆盖度的要求差异导致 RuCo/TiO<sub>2</sub> 在碱性较强的溶液中催化氧化活性优于 Ru/TiO<sub>2</sub>，在碱性较弱的溶液中低于 Ru/TiO<sub>2</sub>。

关键词：催化湿式氧化；氨氮废水；催化剂；弱酸根离子

## Abstract

The pollution of wastewater containing ammonia becomes more and more serious and harmless treatment of ammonia wastewater is crucial. Among the treatment methods, catalytic wet air oxidation (CWAO) is an effective technology for ammonia harmless treatment. In this work, CWAO is used to treat ammonia containing wastewater. The catalyst and the effect of weak acid on reaction are studied from two aspects: the ability of the catalyst to activate oxygen and the effect of pH on the reaction. The high efficiency bimetallic PdNi/Darco G60 catalyst is developed, which can work under mild conditions due to the synergistic effect of Pd and Ni. According to the effect of pH on the oxidation of ammonia, the weak acid ion is used to adjust the amount of  $H^+$  in the reaction process. The main achievements are obtained as follows:

Firstly, a series of monometallic palladium catalysts are prepared to study the effect of different supports. The results show that Pd/Darco G60 which is prepared by chemical reduction method has the best catalytic performance among the catalysts. When the Pd loading is greater than 3%, the thermal treatment temperature has a great influence on the catalytic performance. Sulfur will reduce the catalyst activity, but just little. The addition of second metal component Ni on Pd/Darco G60 catalysts can improve the catalyst activity, and the best mass ratio of Pd: Ni is 2:1 based on the experimental results in this thesis. The ammonia decomposition is nearly 100% at 140 °C and more than 80% at 120 °C for such a catalyst. These catalysts are characterized by XRD, CO-TPR, XPS and the results are revealed that there is interaction between Pd and Ni over PdNi/Darco G60 catalysts and the co-presence of Pd and Ni can effectively adjust the reactivity and coverage of oxygen species.

Secondly, the addition of weak acid anions was investigated. The results illustrate that the present of weak acid can effectively reduce the dependence of pH on the reaction system, and improve the catalytic oxidation activity of ammonia and the selectivity to  $N_2$ . The effect of weak acid ions is attributed to two aspects: 1) weak acid ions combined with  $H^+$  to generate weak acid, thus  $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$  shifts to right

because of  $\text{H}^+$  consumption. The increase of  $\text{NH}_3$  concentration is beneficial to the improvement of reaction activity. The formation of weak acid molecules also results in the  $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}^+$  ionization equilibrium shifting to the right. The increase of  $\text{NO}_2^-$  is beneficial to  $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . It will increase ammonia conversion and  $\text{N}_2$  selectivity.

Thirdly, the addition of weak acid anions further improve the catalytic oxidation performance of PdNi/Darco G60 under mild reaction conditions. The addition of weak acid can significantly improve the  $\text{N}_2$  selectivity over Ru/TiO<sub>2</sub> and RuCo/TiO<sub>2</sub> catalysts. The difference of surface reactivity and coverage of oxygen species leads to the catalytic oxidation activity of RuCo/TiO<sub>2</sub> in the solution of pH equal to 12 is better than that of Ru/TiO<sub>2</sub>, but lower than Ru/TiO<sub>2</sub> in the solution of pH equal to 8.

Keywords: catalytic wet air oxidation; ammonia containing wastewater; catalyst; weak acid anions

## 目录

<b>第一章 绪论</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 氨氮废水处理的几种方法</b> .....	<b>2</b>
1.1.1 生物法处理氨氮废水 .....	2
1.1.2 物化法处理氨氮废水 .....	3
1.1.3 化学法处理氨氮废水 .....	4
<b>1.2 催化湿式氧化法及其处理氨氮废水的研究进展</b> .....	<b>5</b>
1.2.1 催化湿式氧化法简介 .....	5
1.2.2 催化湿式氧化法处理氨氮废水的研究进展 .....	8
<b>1.3 催化湿式氧化法处理氨氮废水的关键问题</b> .....	<b>14</b>
1.3.1 催化剂活化氧的能力 .....	15
1.3.2 溶液 pH 的影响 .....	15
<b>1.4 本课题的研究目的和主要内容</b> .....	<b>16</b>
<b>第二章 实验部分</b> .....	<b>17</b>
<b>2.1 实验主要仪器和材料</b> .....	<b>17</b>
<b>2.2 催化剂的制备方法</b> .....	<b>19</b>
2.2.1 还原法制备单金属催化剂 .....	19
2.2.2 浸渍法制备单金属催化剂 .....	19
2.2.3 纳米粒子法制备金属钨催化剂 .....	19
2.2.4 硫化钨催化剂的制备 .....	20
2.2.5 还原法制备双金属催化剂 .....	20
<b>2.3 催化剂的表征方法</b> .....	<b>21</b>
2.3.1 X 射线衍射(XRD) .....	21
2.3.2 X 射线光电子能谱(XPS) .....	21
2.3.3 透射电子显微镜表征(TEM) .....	22
2.3.4 H <sub>2</sub> 程序升温还原(H <sub>2</sub> -TPR).....	22
2.3.5 CO 程序升温还原(CO-TPR).....	23
2.3.6 元素分析 .....	23

<b>2.4 催化剂的性能评价</b> .....	<b>24</b>
2.4.1 实验装置 .....	24
2.4.2 氨氮转化率分析 .....	25
2.4.3 产物选择性分析 .....	25
2.4.4 总有机碳分析 .....	26
<b>第三章 负载型钯金属催化剂的探究</b> .....	<b>27</b>
<b>3.1 引言</b> .....	<b>27</b>
<b>3.2 负载型单金属钯催化剂的探究</b> .....	<b>27</b>
3.2.1 载体对催化剂性能的影响 .....	27
3.2.2 不同制备方法对催化剂性能的影响 .....	28
3.2.3 钯负载量对催化剂性能的影响 .....	30
<b>3.3 单金属钯催化剂的抗硫性能探究</b> .....	<b>34</b>
3.3.1 探究抗硫性能的目的 .....	34
3.3.2 硫对钯催化剂催化氧化性能的影响 .....	36
3.3.3 活性组分平均粒径对催化剂活性的影响 .....	37
3.3.4 钯的化学状态对催化剂的影响 .....	40
<b>3.4 负载型双金属催化剂的探究</b> .....	<b>41</b>
3.4.1 不同过渡金属对双金属催化剂性能的影响 .....	42
3.4.2 Pd、Ni 比例对双金属催化剂性能的影响 .....	44
3.4.3 反应温度对催化剂活性的影响 .....	45
3.4.4 焙烧温度对 PdNi 双金属催化剂催化性能的影响 .....	46
3.4.5 PdNi 双金属催化剂高效性探究 .....	46
<b>3.5 本章小结</b> .....	<b>51</b>
<b>第四章 弱酸离子对 CWAO 处理氨氮废水的影响</b> .....	<b>53</b>
<b>4.1 引言</b> .....	<b>53</b>
4.1.1 氨氮氧化反应机理简介 .....	53
4.1.2 PdNi/Darco G60 催化剂在低 pH 下反应的困境 .....	54
<b>4.2 弱酸离子对氨氮转化率的影响</b> .....	<b>55</b>
<b>4.3 不同初始 pH 下醋酸铵和氯化铵溶液的氨氮转化率比较</b> .....	<b>57</b>



4.4 反应温度对氨氮转化率和 N <sub>2</sub> 选择性的影响.....	59
4.5 使用不同催化剂的反应结果.....	61
4.5.1 不同催化剂上反应进料液对氨氮转化率的影响 .....	61
4.5.2 pH 对 Pt/TiO <sub>2</sub> 催化剂 CWAO 处理氨氮废水的影响 .....	65
4.6 反应过程中 pH 的变化情况 .....	65
4.7 醋酸铵反应液得到高 N <sub>2</sub> 选择性原因探究.....	68
4.8 本章小结.....	70
<b>第五章 弱酸离子影响 CWAO 处理氨氮废水的应用实例.....</b>	<b>72</b>
5.1 引言.....	72
5.2 对 PdNi/Darco G60 催化剂活性的影响 .....	72
5.3 对 Ru/TiO <sub>2</sub> 催化剂选择性的影响.....	73
5.4 Ru/TiO <sub>2</sub> 和 RuCo/TiO <sub>2</sub> 在不同模拟废水中催化性能差异研究 .....	74
5.4.1 不同氨氮模拟废水中的反应结果 .....	74
5.4.2 表面氧活性和覆盖面对催化剂性能的影响 .....	76
5.5 本章小结.....	78
<b>第六章 结论与展望 .....</b>	<b>79</b>
6.1 结论.....	79
6.2 展望.....	80
<b>参考文献 .....</b>	<b>81</b>
<b>附录：攻读硕士期间发表的研究成果 .....</b>	<b>87</b>
<b>致谢.....</b>	<b>88</b>

---

## Contents

<b>Chapter 1 Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Methods of ammonia containing wastewater treatment .....</b>	<b>2</b>
1.1.1 Biological treatments .....	2
1.1.2 Physicochemical treatments .....	3
1.1.3 Chemical treatments .....	4
<b>1.2 Research process of catalytic wet air oxidation and its treatment of ammonia.....</b>	<b>5</b>
1.2.1 Introduction of catalytic wet air oxidation .....	5
1.2.2 Research process of catalytic wet air oxidation of ammonia .....	8
<b>1.3 Key points of catalytic wet air oxidation of ammonia.....</b>	<b>14</b>
1.3.1 Catalyst oxygen activation.....	15
1.3.2 Effect of the feed solution pH.....	15
<b>1.4 The purpose and main content in this paper .....</b>	<b>16</b>
<b>Chapter 2 Experimental.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1 Experimental apparatus and materials.....</b>	<b>17</b>
<b>2.2 Catalyst preparation .....</b>	<b>19</b>
2.2.1 Preparation of single metal catalyst by reduction method.....	19
2.2.2 Preparation of single metal catalyst by impregnation method .....	19
2.2.3 Preparation of palladium catalyst by nanoparticles method.....	19
2.2.4 Preparation of palladium sulfide catalyst .....	20
2.2.5 Preparation of bimetallic catalyst by reduction method .....	20
<b>2.3 Catalyst characterizations .....</b>	<b>21</b>
2.3.1 X-ray diffraction (XRD).....	21
2.3.2 X-ray photo electron spectroscopy (XPS).....	21
2.3.3 Transmission electron microscope (TEM) .....	22
2.3.4 H <sub>2</sub> temperature programmed reaction (H <sub>2</sub> -TPR) .....	22
2.3.5 CO temperature programmed reaction (CO-TPR) .....	23

2.3.6 Elemental analysis .....	23
<b>2.4 Evaluation of catalyst performance.....</b>	<b>24</b>
2.4.1 Experimental apparatus .....	24
2.4.2 Ammonia conversion analysis.....	25
2.4.3 Product selectivity analysis .....	25
2.4.4 Total organic carbon analysis .....	26
<b>Chapter 3 Study on supported palladium catalyst.....</b>	<b>27</b>
<b>3.1 Introduction .....</b>	<b>27</b>
<b>3.2 Study on monometallic palladium catalyst .....</b>	<b>27</b>
3.2.1 Effect of supports on catalyst performance .....	27
3.2.2 Effect of preparation method on catalyst performance .....	28
3.2.3 Effect of palladium loading on catalyst performance.....	30
<b>3.3 Sulfur resistance property of monometallic palladium catalyst .....</b>	<b>34</b>
3.3.1 Purpose of study on sulfur resistance property.....	34
3.3.2 Effect of sulfur on palladium catalyst performance .....	36
3.3.3 Effect of average particle size of active component on catalyst activity.....	37
3.3.4 Influence of chemical state of palladium on catalyst .....	40
<b>3.4 Study on supported bimetallic palladium catalyst .....</b>	<b>41</b>
3.4.1 Effect of different transition metals on bimetallic catalyst.....	42
3.4.2 Effect of Pd and Ni ratio on bimetallic catalyst.....	44
3.4.3 Effect of reaction temperature on catalyst activity .....	45
3.4.4 Effect of calcination temperature on catalytic performance of PdNi bimetallic catalyst .....	46
3.4.5 Exploration of the efficiency of PdNi bimetallic catalyst .....	46
<b>3.5 Summary .....</b>	<b>51</b>
<b>Chapter 4 The effect of weak acid anions on CWAO of ammonia ....</b>	<b>53</b>
<b>4.1 Introduction .....</b>	<b>53</b>
4.1.1 CWAO of ammonia reaction mechanism.....	53
4.1.2 The dilemma of PdNi/Darco G60 catalyst at low pH.....	54

<b>4.2 Effect of weak acid anions on ammonia conversion .....</b>	<b>55</b>
<b>4.3 Comparison of ammonia conversion of ammonium acetate solutions and ammonium chloride solutions under different initial pH.....</b>	<b>57</b>
<b>4.4 Effect of reaction temperature on ammonia conversion and N<sub>2</sub> selectivity</b>	<b>59</b>
<b>4.5 Results of using different catalysts .....</b>	<b>61</b>
4.5.1 Effect of feed solutions on the ammonia conversion over different catalysts .....	61
4.5.2 Effect of pH on CWAO of ammonia over Pt/TiO <sub>2</sub> catalyst .....	65
<b>4.6 Changes of pH during the reaction.....</b>	<b>65</b>
<b>4.7 Reasons of high N<sub>2</sub> selectivity in ammonium acetate solutions.....</b>	<b>68</b>
<b>4.8 Summary .....</b>	<b>70</b>
<b>Chapter 5 Application of effect of weak acid ions in CWAO of ammonia.....</b>	<b>72</b>
<b>5.1 Introduction .....</b>	<b>72</b>
<b>5.2 Effect on the catalyst activity of PdNi/Darco G60.....</b>	<b>72</b>
<b>5.3 Effect on the catalyst selectivity of Ru/TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>73</b>
<b>5.4 Comparison of Ru/TiO<sub>2</sub> and RuCo/TiO<sub>2</sub> catalysts in different solutions ...</b>	<b>74</b>
5.4.1 Reaction results in different ammonia containing wastewater .....	74
5.4.2 Effects of the reactivity and coverage of oxygen species on catalyst performance .....	76
<b>5.5 Summary .....</b>	<b>78</b>
<b>Chapter 6 Conclusion and prospect.....</b>	<b>79</b>
<b>6.1 Conclusion.....</b>	<b>79</b>
<b>6.2 Prospect .....</b>	<b>80</b>
<b>Reference .....</b>	<b>81</b>
<b>Appendices: List of publications in the Master Degree .....</b>	<b>87</b>
<b>Acknowledgements.....</b>	<b>88</b>

## 第一章 绪论

人口增长、农业生产、工业生产等人类活动导致水污染问题日趋严重，尤其是在以劳动密集型加工制造业为主的发展中国家，水污染问题尤为严重，氨氮废水是水污染问题中不可忽视的一部分内容。氨氮废水一方面来自污泥消化池、制革厂、食品加工行业，化肥生产、屠宰场、垃圾填埋场渗滤液等生产加工过程<sup>[1]</sup>，另一方面来自含氮有机物处理的中间产物<sup>[2, 3]</sup>，如图 1 所示，在氧化处理含氮有机物时， $C_xH_yN_z$  被氧化分解成苯酚和铵根离子<sup>[3]</sup>，这两种物质都需要进一步氧化处理才能除去水中的 C 和 N，使废水达到排放要求。

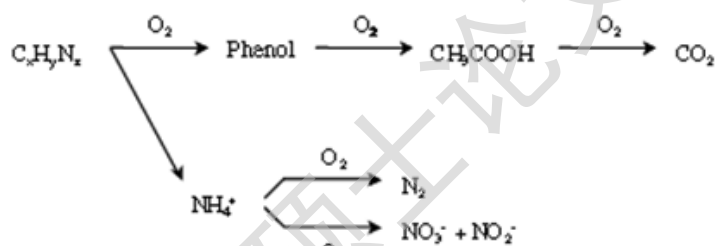


图 1.1 含氮有机物氧化机理

Figure 1.1 Global scheme of nitrogenous organic compounds oxidation

氨氮在废水中以  $NH_3$  分子或者  $NH_4^+$  离子两种形式存在，两者的含量比例主要取决于废水的 pH 值、温度和盐度等因素。常温下，当水体 pH 值大于 11 时，水中的氨氮几乎全部以  $NH_3$  分子的形式存在，当 pH 值小于 7 时，氨氮则几乎以  $NH_4^+$  离子的形式存在。

氨氮废水导致水体富营养化，使各种藻类大量繁殖，影响水生物种。游离的氨能破坏鱼类的鳃组织，并渗透进血液，降低血液的载氧能力，使鱼类的呼吸机能下降，影响鱼类生长。氨氮废水也会对人类健康造成威胁。如果生活用水中含有氨氮，在用氯对水进行消毒时，氨氮会与氯气作用生成氯胺，明显降低氯的消毒效率，大大增加氯的需求量。此外，水中氨氮可能转化为硝酸和亚硝酸，作为饮用水，前者会诱发婴儿的高铁血红蛋白质，后者具有严重的致癌作用<sup>[4]</sup>。因此对于饮用水的要求，国内外多将  $NO_3^-$  浓度控制在 10 mg/L 以下。

在黄河、淮河等多个流域，氨氮已超过化学需氧量成为主要污染因子（见表 1.1）<sup>[5]</sup>，在“十二·五”期间，中国将氨氮作为水体污染控制的主要污染物，纳入污染物排放总量控制体系<sup>[6]</sup>。近年来，各国法规对水污染排放的要求越来越严格。在中国，现行医药原料药、染料、石油化工工业等的氨氮废水排放标准为：一级标准 15 mg/L，二级标准 50 mg/L。对焦化废水中氨氮的排放标准分为三级：一级标准 15 mg/L，二级标准 25 mg/L，三级标准 40 mg/L。随着中国政府对环境问题的重视程度的提高，排放指标要求将会越来越高。由于氨氮的进一步氧化比较困难，所以氨氮废水并不容易处理。综合以上这些原因，目前对氨氮废水处理的研究有很大的需求。

表 1.1 各重点流域主要污染因子变化情况表

**Table 1.1** The change of the main pollution factors in the key watersheds

重点流域名称	主要污染因子（按污染程度排序）	
	“十一·五”	“十二·五”
淮河	COD、氨氮、BOD <sub>5</sub>	氨氮、TP、COD
海河	COD、氨氮、BOD <sub>5</sub>	氨氮、COD、TP
辽河	COD、氨氮	氨氮、BOD <sub>5</sub>
黄河中上游	COD、氨氮	氨氮、BOD <sub>5</sub>
滇池（环湖河流）	氨氮、BOD <sub>5</sub>	氨氮、TP

## 1.1 氨氮废水处理的几种方法

对于氨氮废水处理技术，主要有生物法、物化法、化学法以及这些方法的相互结合。

### 1.1.1 生物法处理氨氮废水

目前比较典型的生物法处理氨氮废水过程是用特定的细菌，将好氧硝化与厌氧反硝化相结合。这种方法适合处理氨氮浓度小于 100 mg/L 的氨氮废水<sup>[7]</sup>，例如城市生活废水。对于氨氮浓度含量较高的废水，这种方法较不适宜，一方面高

浓度的氨氮会抑制生物活性，抑制硝化过程，必须增加回流比来稀释废水；另一方面，在反硝化过程中需要大量的碳源，若处理低碳高氨废水，就必须增加额外的碳源，而这将大大提高处理成本。

### 1.1.2 物化法处理氨氮废水

物化法处理氨氮废水包括空气吹脱法、蒸气汽提法、离子交换法、以及膜分离等方法。

#### 1.1.2.1 空气吹脱法

空气吹脱法一般强制空气流动通过污水，使气液两相充分接触，游离氨通过气液界面从水中转移到空气中。因为氨在水中会以非离子态的  $\text{NH}_3$  形式存在，或者以离子态的  $\text{NH}_4^+$  形态存在，所以要达到有效的吹扫，一般要求将 pH 调节到 10 以上，防止形成  $\text{NH}_4^+$  无法被有效吹扫。吹扫出来的氨可用硫酸、盐酸等溶液中和，也可以通过催化氧化法去除，或者通过粒状活性炭吸附以及焚烧等手段去除<sup>[1]</sup>。空气吹脱法的效率不高，在出水氨氮总量要求不高的情况下可以采用空气吹脱法。

#### 1.1.2.2 蒸气汽提法

蒸气汽提法适合处理高浓度的氨氮废水。这种方法工艺流程简单，处理效果稳定，但水温低的时候吹脱效率低，不适合在寒冷的冬季使用，而且容易生成水垢，严重时会使操作无法进行。此外，因为蒸气汽提法只能脱除  $\text{NH}_3$ ，因此需要加碱调节 pH。处理过程中吹脱的气体排放到大气中会造成二次污染。此外，因为处理后的氨氮废水浓度一般仍在 300 mg/L 以上，不能直接排放，所以蒸气汽提法常常需要和其它方法联合使用。

#### 1.1.2.3 离子交换法

离子交换法是使废水中的  $\text{NH}_4^+$  和固体材料阳离子进行交换。这种方法简单易实施，应用较多，但是因为交换剂通常只有非常小的铵离子吸附能力，所以只

适合于处理低浓度的含氮废水，例如  $\text{NH}_3$  含量为 10-20 mg/L 的城市污水。此外，离子交换法的再生液为高浓度氨氮废水，仍需要进一步处理。

### 1.1.3 化学法处理氨氮废水

化学法处理氨氮废水的技术众多，包括折点氯化法和近几十年发展起来的高级氧化技术：光催化氧化法、湿式氧化法（WAO）和催化湿式氧化法（CWAO）。

#### 1.1.3.1 折点氯化法

折点氯化法是实用性较好的一种技术，这种技术是往水体中投加氯或次氯酸钠，使氨氮转化为  $\text{N}_2$ 。废水中的氨氮会随着氯的通入逐渐降低，氨氮浓度为零的一点称为折点，此时水中氯的含量也最低。这种技术对氨氮的处理效果可以达到 90% 以上，且可以去除一部分有机物，但技术运行费用高，只适合处理低浓度氨氮废水，在处理过程中会产生氯胺和氯代有机物等副产物，造成二次污染。

#### 1.1.3.2 光催化氧化法

光催化氧化法是指以光敏半导体为催化剂，在氧化反应过程中引入紫外光照的技术。紫外光能使氧化剂，如  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{O}_3$  等吸收光能，迅速分解成羟基自由基，攻击水中的有机物基团，使其分解。光催化氧化技术的优点是对氨氮的去除效率高，处理过程中不会带入其它杂质。但反应选择性差，废水的光解常常受到其它竞争反应的干扰，有时会产生更毒的物质。

#### 1.1.3.3 湿式氧化法

湿式氧化法最早可以追溯到 1911 年的 Strehlenert Process of wood 技术专利和 1927 年湿法冶金硫化锌氧化工艺专利<sup>[8]</sup>。美国在这个领域的大规模研究大约是在 20 世纪 50 年代，当时湿式氧化法的发展是为了将生物法难以处理的有机大分子污染物，氧化成传统的废水处理装置易于处理的小分子物质。到了 1960 年代，已经有几项大型的 WAO 装置由 Zimpro 公司建设投入使用<sup>[8]</sup>。

湿式氧化法（WAO）一般是指在 150℃ 到 320℃ 下进行的水相反应，为了



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库