

含氮工业废水处理技术研究进展

陈 阳

贵州民族大学化学工程学院, 贵州 贵阳

收稿日期: 2023年6月19日; 录用日期: 2023年7月19日; 发布日期: 2023年7月28日

摘 要

大部分工业生产都面临着高氮、高矿化工业废水的难题。脱氮处理过程效率较低, 且耗费资源。本文介绍了生物法、膜法、气相法、氧化还原法以及其他脱氮技术的原理、影响因素和缺点, 突出高脱氮率, 低成本脱氮的必要性。总结不同脱氮方法的脱氮效率, 经济性, 并论述了当前工业脱氮研究现状及发展趋势。为响应减污降碳、节能减排的号召, 将国内外现有脱氮手段与绿色能源相结合, 以期含氮工业废水的脱氮工艺进一步开发与应用提供参考。

关键词

含氮工业废水, 脱氮技术, 低成本

Research Progress in the Treatment Technology of Nitrogenous Industrial Wastewater

Yang Chen

College of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang Guizhou

Received: Jun. 19th, 2023; accepted: Jul. 19th, 2023; published: Jul. 28th, 2023

Abstract

The treatment of high-nitrogen wastewater has always been a challenging issue in most industrial production processes. The denitrification process exhibits low efficiency and consumes resources. This paper provides an overview of the principles, influencing factors, and drawbacks of denitri-

fication technologies including biological methods, membrane methods, gas-phase methods, redox methods, and other techniques, emphasizing the necessity of achieving high denitrification rates and low-cost denitrification. The denitrification efficiencies of different methods under identical conditions are summarized, and the current research status and development trends in industrial denitrification are discussed. In response to the call for pollution reduction, carbon reduction, energy saving, and emission reduction, the integration of existing denitrification methods from both domestic and international sources with green energy is proposed, aiming to provide a reference for further development and application of denitrification processes for nitrogen-containing industrial wastewater.

Keywords

High Nitrogen Wastewater, Denitrification Technologies, Low Cost

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

我国的工业氨氮废水问题日益突出，工业化进程的快速发展导致了庞大的工业废水排放量。我国工业领域产生的氨氮废水数量巨大总量在数百万吨至数千万吨之间。以硝酸铵的生产为例，目前我国工业每生产一吨硝酸铵所排放的氨氮废水约为 300 m^3 。据报道我国每年会向水中排放 250 万吨的氨氮[1]。城市污水处理厂允许排放的氨氮和总氮限值分别为 5 mg/L 和 15 mg/L (GB-18918-2002) [2]。2020 年，中国工业部门年产氨氮废水总量约为 400 万吨左右。这表明工业氨氮废水的排放量庞大，具有持续稳定的特点，对水环境产生了巨大的影响。含氮工业废水是指含有高浓度氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮等氮化物的工业废水。由于氮污染对环境和生态系统造成的影响越来越严重，针对含氮工业废水的处理技术得到了广泛关注和研究。工业氨氮废水含有高浓度的氨氮化合物，对水体生态系统具有较强的毒性。根据数据，工业氨氮废水中主要含有，如 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 NO_3^- 、 Mg^{2+} 等，进一步加剧了废水的污染程度。这些有害物质对水生生物和人类健康造成潜在威胁。在国内，含氮工业废水处理技术的研究主要集中在生物处理技术、物化处理技术、组合技术(如生物-物化联合处理、生物-膜分离联合处理)。同时国外对含氮工业废水处理技术的研究也取得重要进展，主要体现在先进氧化技术、膜技术、生物脱氮技术、高级氧化与催化技术等。总体而言，不同技术在氮化物去除效率、能耗、操作稳定性和适用范围等方面存在差异。未来的研究方向包括进一步提高处理效率、降低能耗、解决副产物处理和资源回收等问题，以实现更加可持续和环保的含氮废水处理。

2. 含氮废水处理技术现状

工业氨氮废水处理是紧迫的任务，已有多种处理方法得到广泛研究和应用。然而，处理仍面临挑战，包括成本、设备腐蚀和结垢等问题。未来研究将集中在寻找经济高效、环保可持续的废水处理技术，提高氨氮去除率，减少环境影响。我国废水处理起步较晚，但已发展出成熟的工艺，包括生物脱氮法、氨吹脱法和前置反硝化生物脱氮等。国外也采用不同的脱氮技术。本研究对国内外各种处理方法进行了细致区分，并综合评述了各种工艺的影响因素、优缺点和适用性。图 1 将常用的脱氮技术进一步细分。

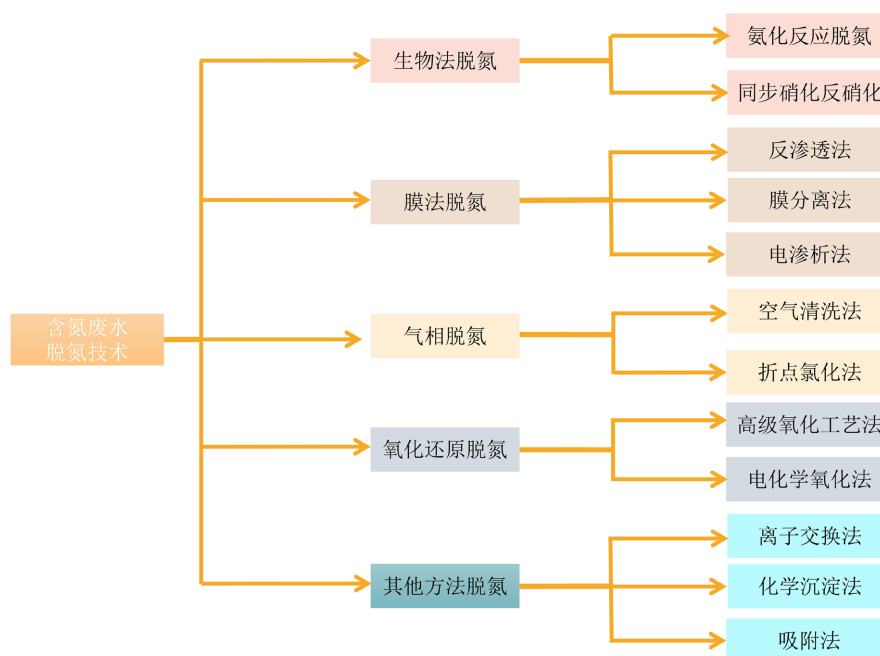


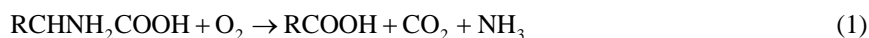
Figure 1. Denitrification technologies of nitrogen-containing wastewater
图 1. 含氮废水脱氮技术类别

2.1. 生物法脱氮

2.1.1. 氨化反应法

有机氮化合物在微生物作用下分解产生氨的过程被称为氨化反应。很多细菌、真菌和放线菌都能分解蛋白质及其含氮衍生物，其中能分解能力强且释放出氨的微生物称为氨化微生物。氨化微生物能使有机氮化合物在好氧或厌氧条件下分解、转化为氨态氮。以氨基酸为例

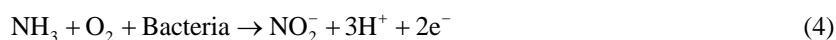
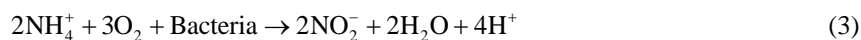
加氧脱氨基反应式为：



水解脱氨基反应式为：



氨氧化为亚硝酸盐是通过氨氧化细菌(AOB)进行的，如亚硝基单胞菌、亚硝基球菌和亚硝基索斯匹拉，从而发生以下反应：



这些 AOB 利用二氧化碳或无机碳作为合成细胞材料的碳源。硝化微生物的发育和繁殖受多种因素影响，包括溶解氧、碱度、pH 值、温度、抑制作用、毒性和操作方式。当温度升高时，硝化细菌的生长增加，导致硝化反应更容易发生；反之，当温度降低时，硝化细菌的生长缓慢，硝化发生的速率也会降低。

(1) 影响氨化反应法的因素：

氨化作用的影响因素之一是水温，因为生物酶对氨化作用有直接影响，而温度则影响酶的活性；此外，pH 值也对氨化作用产生一定影响。研究表明，当生物絮体表面的溶解氧浓度较高时，氨化菌和硝化菌会占据优势地位；然而，在絮体内部，由于氧分子的传递受到阻力增加和外部好氧菌的消耗，会形成

缺氧状态，从而反硝化菌会占据优势地位。这表明，溶解氧也对于氨化作用产生一定的影响。同时有些有机物质会抑制氨化的发生。

(2) 氨化反应法的缺点：

氨化反应的缺点是需要精确控制微生物存活反应的温度、湿度、酸碱度等，而这些反应条件往往会受到环境因素的限制。

2.1.2. 同步硝化反硝化法(SND)

同步硝化反硝化(SND)是一种在相同处理条件和单一处理空间中同时进行硝化和反硝化反应以去除氮的技术[3]。SND 技术可以有效地保持反应器中的 pH 稳定，减少或消除碱性物质的投加；对于仅由一个反应池组成的反应器，SND 技术可以降低实现硝化和反硝化所需的时间，而且不需要再循环污泥[4]；与传统脱氮相比，SND 工艺可以大大降低系统的曝气量。而在典型的污水处理厂中，曝气装置的能耗通常占总能耗的 45%~75% [5]。朱晓君[6]等针对上海某污水厂采用低氧曝气，当氧质量浓度为 0.5~1.0 mg·L⁻¹ 时，废水中氮的去除率可达到 80%。因此，SND 系统提供了未来降低投资并简化操作程序的可能性[7]。

(1) 影响 SND 的因素：

系统中的溶解氧(DO)是影响 SND 过程的一个重要因素。研究表明，通过控制 DO 浓度，使硝化速率与反硝化速率基本一致才能达到最佳效果。有机碳源对整个同步硝化反硝化过程的影响尤为重要。研究表明，如果有机碳源含量过低，则反硝化过程无法满足要求；而有机碳源含量过高，则不利于氨氮的去除。当同步硝化反硝化的值为 7.5 左右时，效果最佳。最适温度为 10~20 摄氏度。微生物絮体的结构大小和密度适中时，有利于同步硝化反硝化。研究表明，微生物絮体的同步硝化反硝化能力随着活性污泥絮体的大小增加。

(2) SND 的缺点：

SND 的操作条件受限。Bernet [8]等人在研究生物膜反应器中低氧浓度下的硝化作用时发现微生物的生长速率非常低。研究还报告了中等浓度的硫化物、硝酸盐和亚硝酸盐对 SND 的高度敏感性。

2.2. 膜法脱氮

2.2.1. 反渗透法

反渗透是一种通过使用选择性渗透膜从废水中去除固体的除氮方法，用于分离溶解的物质。通过高压泵迫使水分子通过可渗透膜，将废水分离成连续排放的渗透液和浓缩液[9]。在反渗透(Reverse Osmosis, RO)法中，存在一个重要的参数，即溶质的渗透压(osmotic pressure)。渗透压是溶液中溶质产生的压力，用于抵抗溶剂渗透通过半透膜的趋势。当处理污水中的溶质浓度过高时，其渗透压可能会超过半透膜的渗透压，导致反渗透法无法有效地去除溶质。在这种情况下，我们可以说处理污水中的渗透压(p)大于半透膜的渗透压(π)。对于反渗透法，通常是通过施加高压来克服渗透压，使溶剂逆向渗透通过半透膜，从而实现溶质的去除。但是，如果溶质的渗透压超过了施加的压力和半透膜的限制，那么溶质无法被有效地去除。这时需要考虑其他处理方法或采取额外的预处理步骤来降低溶质的浓度，以使反渗透法能够正常运行。反渗透原理图见图 2。反渗透可用于净化水和浓缩回收溶解固体。反渗透工艺的优势之一是使用的关键设备易于操作、体积小且具有灵活性。在确定的操作条件下，反渗透法可以去除废水中 99% 以上的有机大分子、高达 99% 的无机离子和所有微生物[10]。Walrand-Gorller [11]研究了反渗透法处理工业废水，发现在 50~60 bars 下，可回收 80% 的渗透液。将浓缩物再循环到进料流中可以提高回收率，但可能导致膜污染。在另一项研究中，使用膜技术处理橄榄厂废水，在 25 bars 下去除效率超过 96%。但据报道，需要进行预处理以改善工业过程[12]。反渗透原理图见图 2。

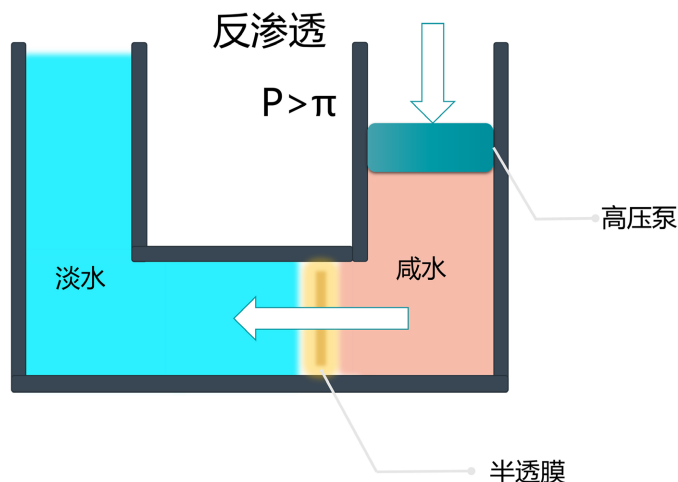


Figure 2. Schematic diagram of reverse osmosis
图 2. 反渗透原理图

(1) 影响反渗透的因素:

温度是影响反渗透系统性能的关键因素之一。理论上,当提高进料温度时,扩散系数会增加,粘度会降低,从而施密特数会减少。根据达西定律,随着温度升高,粘度降低会导致渗透通量增加[13]。然而,随着温度升高,会增强浓度极化和污垢的生成,污垢会在膜表面累积,从而降低膜效率。pH 值对反渗透过程也有影响。当 pH 值较低时,氨以 NH_4^+ 的形式存在。在碱性溶液中,它以 NH_3 的形式存在[14]。膜对 NH_4^+ 的分离比对游离氨更有效。

(2) 反渗透法的缺点:

当待处理给水中存在悬浮固体时,反渗透膜分离效率会受到影响,无法正常运行。反渗透处理废水的另一缺点是膜污染会影响处理效率和浓缩物的产量[15]。

2.2.2. 膜分离法

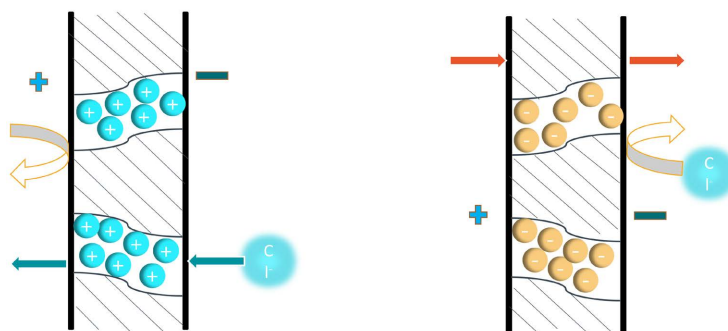


Figure 3. Schematic diagram of ion exchange membrane
图 3. 离子交换膜示意图

膜分离技术是一种利用膜的选择透过性对液体中成分进行选择性分离的方法,可用于氨氮的脱除。生物膜反应器(MBR)是一种将生物处理与膜分离有机结合的污水处理技术。方辉等[16]采用膜分离技术处理木薯淀粉废水,废水首先进入外置式超滤系统,使上清液进入纳滤系统,最后进入反渗透系统后废水中的氨氮去除率达到 94%。徐灏龙等学者研究以 MBR 为核心的厌氧/兼氧/好氧组合工艺,并进行了中试研究。在稳定运行阶段总水力停留时间平均为 84 小时,硝化池出水,氨氮平均浓度为 1 mg/L,去除率为

99.5%，达到了排放标准。膜分离技术的最大特点是能够在常温常压(膜吸收)或一定压力(反渗透)条件下浓缩回收废水中的氨或硝酸盐，实现含无机氮废水的资源化。膜分离技术具有氨氮回收率高、操作简便、处理效果稳定、无二次污染等优点。离子交换膜功能示意图如图3所示。

(1) 影响膜分离的因素：

膜分离法的性能受多种因素影响，其中包括操作压力、操作时间、膜特性、膜通量、膜厚度、料液浓度、压力或电压、pH值、温度以及氨氮浓度等。

(2) 膜分离法的缺点：

在处理高浓度氨氮废水时，膜分离法容易出现结垢和堵塞等问题，需要频繁进行再生和反洗操作，从而增加了处理成本。因此，该方法更适用于经过预处理的中低浓度氨氮废水的处理。同时，运用生物膜法时需注意保持膜有较大的通量和防止膜的渗漏问题。然而，膜吸收法存在膜渗漏的问题，而反渗透与电渗析法中膜的选择性较差，且膜污染也是该技术应用受到限制的主要原因之一。由此可见，膜分离法在处理高浓度氨氮废水时仍然需要克服一系列的技术难点和成本问题。

2.2.3. 电渗析法

电渗析法是一种利用离子交换膜的选择透过性，在外加直流电场作用下，实现水中离子分离的物理化学过程。然而，电渗析法在处理水中离子时存在着一些问题。电渗析法功能示意图如图4所示。在电渗析器的膜界面现象中，阳膜的淡室一侧容易发生极化现象，而阴膜的浓室一侧则容易发生沉淀现象。当阴膜淡室一侧出现水的离解时，由此产生的 OH^- 离子会通过阴膜进入浓室，导致浓室的 pH 值上升，从而形成 CaCO_3 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的沉淀，这些沉淀物质容易附着于膜表面，从而增加膜电阻、增加电能消耗、降低膜的有效面积，并影响处理后水的质量，从而影响电渗析法的正常运行。

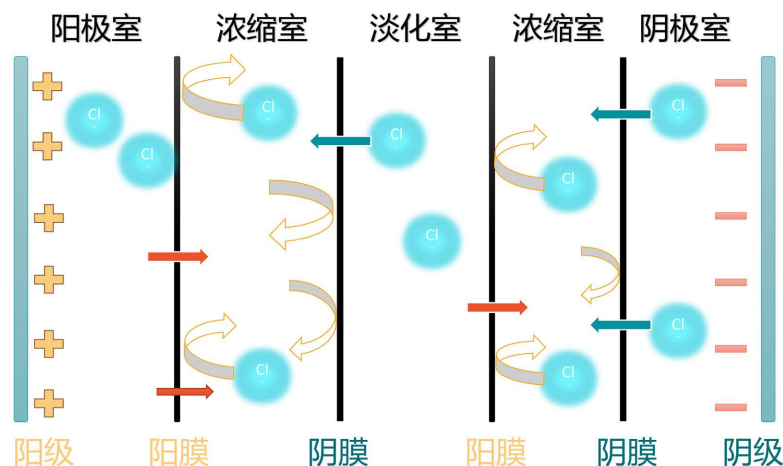
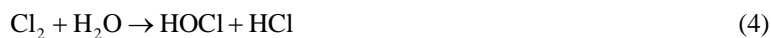


Figure 4. Functional diagram of electrodialysis method

图4. 电渗析法功能示意图

阳极反应：



阴极反应:



(1) 影响电渗析的因素:

电渗析法中,淡水、浓水和极水的流量比例要保持平衡,否则会影响出水质量。此外,进水压力的稳定也对出水质量有很大影响。若进水压力不稳定,会导致电压和电流的不稳定,从而使离子迁移受到干扰,进而影响出水质量和离子交换膜的使用寿命。

水温也是影响电渗析法脱盐率的因素之一。水温越高,脱盐率越高,最适宜的水温一般为 20℃ 至 35℃。但是,离子交换膜在低温下($\leq 10^\circ\text{C}$)会变得硬而脆,其选择透过性会受到很大影响。当水温降至 10℃ 以下时,离子交换膜就无法正常工作,这将大大影响出水质量。因此,在冬季应使用适当的预热装置将原水加热至 15℃ 至 35℃ 之间,但不应超过 40℃。沉淀和结垢是电渗析中常见的问题。离子迁移、水中杂质等因素会导致膜表面结垢,特别是在极化现象出现时更为严重。结垢会减小膜的有效工作面积,增加电能消耗和膜的电阻,影响离子的透过交换膜,导致电流下降、压力升高,从而影响出水质量。此外,电渗析器的水压和流量比例也会影响出水质量。水压不稳定会影响电压电流的稳定,从而影响离子的迁移和离子交换膜的寿命。水温的变化也会影响脱盐率和离子交换膜的选择透过性。因此,应在适宜的温度范围内进行操作,并采取防止结垢和保持电渗析器平稳。

(2) 电渗析法的缺点:

电渗析技术虽然在水处理中有一定的应用,但其适用范围有限,能耗较高,通常为 17~20 kW·h/m³。它只能去除水中的电解质离子,无法去除不带电的粒子,如水中的硅、硼和有机物质等。此外,如果水中的溴含量较高,则电渗析的脱盐效果也不理想。由于电渗析技术是以离子形式进行分离的,因此不能分离不解离的物质,解离度低的物质也难以分离,对于水中的重碳酸根去除效率也较低。

2.3. 气相法脱氮

2.3.1. 空气清洗法

空气清洗是一种利用空气将废水中的挥发性气体吹脱的方法[17]。该方法通常通过将废水引入空气中,使其在流经惰性填料的过程中逐渐挥发。在此过程中,空气从塔底逆流虹吸,带走了废水中的挥发性物质。同时,该方法还能够有效地去除废水中的氮杂质,如氨和硝酸盐,使其转化为空气中的气体,从而达到清洁废水的目的。

(1) 影响空气清洗的因素:

温度、pH 值、汽提时间以及空气与液体体积比均会对空气清洗质量产生影响[18]。其中,pH 值是主要的影响因素,当废水的 pH 值较高时,NH₃ 的含量也会更高。因此,在进行氨汽提前,提高废水的 pH 值对于形成用于汽提的分子氨氮至关重要。Hidalgo 等人[19]研究发现,当 pH 大于 10.5 时,去除效率与 pH 值无关,因为此时 pH 值不再影响 NH₃ 和 NH₄⁺ 之间的平衡,而是影响增加 pH 值所需的额外石灰消耗,导致相关成本大幅增加。此外,温度也是影响汽提效率的另一个重要因素,因为它会影响反应速率常数。对于移除铵态氮和氨气,将发生以下放热反应:



在上述化学反应中,若降低温度,则反应会向右移动,导致生成更多的 NH₃。因此,更高的温度可以实现更高的 NH₃ 去除率。早期研究表明,80℃ 时氨汽提率最高,而 40℃ 时氨脱除率比 80℃ 时低 50% 左右。不过,随着温度的升高,预热成本也可能增加[20]。

(2) 空气清洗法的缺点:

空气清洗法已广泛应用于各类高氨废水处理中。然而,该方法存在一些缺点,比如设备表面容易形成碳酸钙(CaCO_3),从而降低汽提性能。Viotti 和 Gavasci [21]的研究表明,填料设备表面在运行 6 个月后,形成的污垢使汽提效率降低了 18%。据推断,这些垢是由空气中的二氧化碳(CO_2)与石灰水(用于提高废水 pH 值)反应形成的[20]。此外,在汽提过程中,氨气会释放到大气中,导致环境污染问题。

2.3.2. 折点氯化法

折点氯化是指向废水中加入过量的氯气或次氯酸钠,使得 $\text{H}^+\text{-N}$ 被氧化成 N_2 [22]。过量的氯会增加废水中游离氯的浓度,形成断点。当氯被引入水中时,会发生以下反应[23]:



折点氯化具有多个优点。首先,它可以实现对氨的完全氧化,确保水体中氨的彻底去除。其次,该过程的应用并不复杂,相对简单易行。此外,该过程不受有毒物质和温度的限制,具有广泛的适用性。

(1) 影响折点氯化过程的因素:

氯胺的形成类型取决于 pH 值。当 pH 值低于 7 时,二氯胺开始形成;当 pH 值在 4.5~5.0 范围内时,二氯胺占主导地位。当 pH 值低于 4 时,三氯化氮是主要的生成物。理论上,将 1 毫克/升 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化至断点需要 7.6 毫克/升的氯。陈星宇[24]等采用断点氯化法进行处理钨冶炼厂的废水,处理后废水中的氨氮质量浓度降至 15 mg/L 以下。Laky 和 Licsko 研究了从深水中去除铵的情况,发现在断点处 $\text{Cl}_2:\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的比率在 9.7 至 14.5 之间。

(2) 折点氯化法的缺点:

该技术只适用于深度处理,不适合处理高浓度高 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的废水[25]。成本高且易使处理后的废水中氯胺含量增加。另外,氯与致癌物三卤甲烷(THM)会发生反应,而 THM 的去除需要使用经济性较低的活性炭[26]。

2.4. 氧化还原法脱氮

2.4.1. 高级氧化工艺法

高级氧化工艺 AOPs 主要通过电极表面产生活性自由基,将污染物进行氧化降解[27]。AOPs 产生的活性自由基包括羟基自由基($\bullet\text{OH}$)、超氧自由基阴离子($\text{O}_2\bullet^-$)、过氧化氢自由基($\bullet\text{OOH}$)、硫酸根($\bullet\text{SO}_4$)和有机过氧自由基($\bullet\text{ROO}$),这些自由基具有高度的活性[27]。AOPs 主要用于提高氮污染物的生物可降解性,可作为后续生物处理的前置或后置单元,或者直接用于去除或进一步降解氮污染物[28]。与其他技术相比,在同环境温度 and 压力下,AOPs 反应时间更短,且无需使用化学药剂处理,无污泥产生,投资成本相对较低[29] [30]。

(1) 影响高级氧化工艺的因素:

高级氧化工艺受待处理溶液的 pH 影响很大,因为 $\bullet\text{OH}$ 自由基的产生受 pH 控制[31]。随着 pH 值的增加, $\bullet\text{OH}$ 自由基的氧化电位降低,表现出在 pH 为 2~4 时高效[32],而当 pH 大于 4.5 时, $\bullet\text{OH}$ 自由基的形成被延缓。另一方面,pH 小于 2 不利于 $\bullet\text{OH}$ 自由基的形成[29]。氧化剂浓度(如 H_2O_2 、 O_3)是影响高级氧化工艺降解氮污染物的另一个因素,反应速率随着氧化剂浓度的增加而增加,因此必须加入足够的氧化剂以推动反应超过该点。

(2) 高级氧化工艺的缺点:

由于羟基自由基与氨的反应速度非常缓慢, AOPs 难以处理高浓度氨氮废水[33]。使用芬顿工艺处理氮污染物会同时产生固体铁污泥, 需要额外处理以增加操作成本[34], 且会伴随着高能耗和运行成本。

2.4.2. 电化学氧化法

电化学氧化法可分为两种: 直接氧化和依靠电解过程中产生的强氧化性中间产物氧化[35]。其中, 直接氧化利用电场使氨氮在阳极板上失去电子进行氧化反应, 而中间产物氧化则根据是否存在 Cl^- 分为两种情况, 存在 Cl^- 时类似于折点氯化法, 不存在 Cl^- 时主要通过氢氧根基团($\cdot\text{OH}$)氧化氨氮。有研究表明, 在特定条件下, 电化学氧化法可实现高效去除氨氮。其中, 三维电极法是一种新型处理方法, 具有更高的面体比、电流效率和时空产率。研究者还发现, 在一定范围内, 三维电极氧化装置对氨氮去除率受电解电压、电解时间和电解质浓度的影响, 并在中性条件下的 pH 值表现最佳。如图 5 所示。

(1) 影响电化学氧化法的因素:

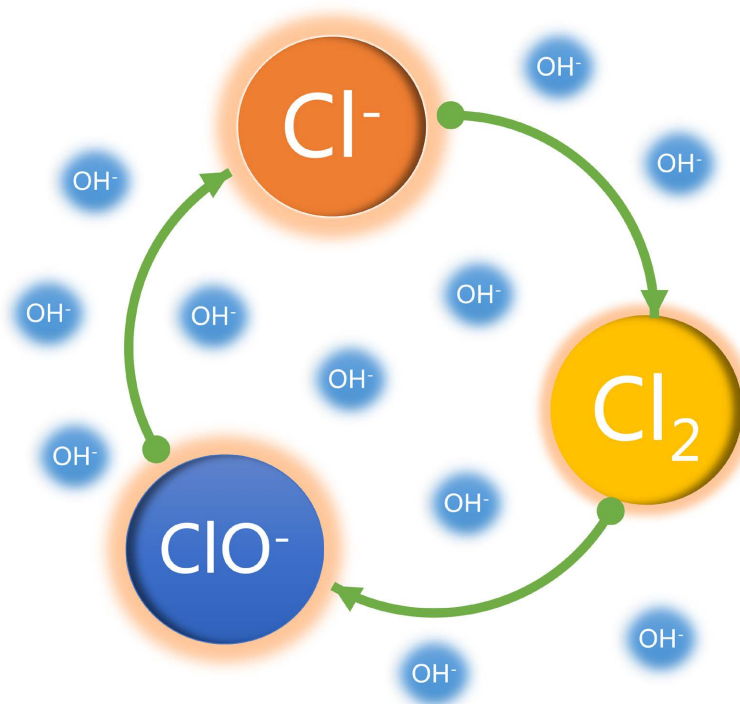


Figure 5. REDOX cycle diagram
图 5. 氧化还原循环图

电流密度对氨氮去除能力起关键作用。实验结果表明, 低于 40 mA/cm^2 的电流密度下, 氨氮去除率较低; 随着电流密度增加, 氨氮去除效率显著提高, 但超过 70 mA/cm^2 后, 去除速率增幅不明显。氯离子浓度的增加可明显提高氨氮去除率, 但进一步增大浓度并不能进一步提高去除率。随溶液 pH 值增加, 氨氮去除率逐渐增加。在弱碱性条件下, 去除效果最佳。研究表明, 在酸性条件下, 电解产生的氯气易逸出; 而在弱碱性条件下, $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ 的氧化还原循环更有利于氨氮的去除。如图 5 所示。

(2) 电化学氧化法的缺点:

可溶性电极氧化法中电极消耗较快、电流效率较低, 反应器效率也不高。而电化学法虽能彻底分解水中有机物, 但能耗较高, 设备成本也较高, 这是单独使用电化学法时需要克服的问题。

2.5. 其他方法除氮

2.5.1. 离子交换法

离子交换是一种过程，其中固体外层的离子与接触其的溶液中离子的电荷进行交换，以去除废水中的氮污染物[36]。离子交换具有许多优点，如低成本、良好稳定性、能够减少废水中的有机物和重金属等。陈敬员[37]等人采用离子交换法，废水中氨氮去除率最高为 93.34%。在阳离子交换中，铵离子被交换为氢或钠；在阴离子交换中，交换物是氢氧根离子或氯离子。在氮循环中，铵离子可以通过与氢或钠进行阳离子交换而被去除，反应式：



其中 R 为树脂。硝酸盐的去除可以用公式如下：



(1) 影响离子交换的因素：

影响废水中铵离子和硝酸根离子去除的因素很多，包括 pH 值、温度[25]、粒径、初始铵浓度、接触时间和吸附剂用量。

(2) 离子交换的缺点：

离子交换法的缺点在于离子交换器和吸附剂的使用寿命非常有限，需要不断更换，这会产生更多需要额外处理和处置的废物。[38] Rozic 等人通过对水中氨氮去除的研究证实，离子交换法除氨效率较低。研究发现，沸石仅能去除 50% 的氨氮。在添加粘土后，最大去除效率有所增加，但由于引入了胶体粘土，需要额外的工艺来处理流出物。

2.5.2. 化学沉淀法

化学沉淀是废水处理中将氮化合物沉淀成固体颗粒并进行处理的方法，可用于产生低溶解度盐。例如，通过向含有高 NH_4^+ 的废水中添加合成化合物如氯化镁、磷酸或磷酸盐，可以去除废水中的 NH_4^+ ，并生成低溶解度盐，如磷酸铵镁。该工艺具有低资本成本、易于操作等优点。

(1) 影响化学沉淀法的因素：

影响废水处理中物质沉淀生产率的变量包括 pH 值、氨浓度以及 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 PO_4^- 比例[39]。Zhang [40]等人研究了磷酸铵镁沉淀在垃圾渗滤液除铵预处理中的理想 pH 值、摩尔比例和各种化学品的组合，发现当 pH 值为 9.5 且 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 PO_4^- 比例为 1.15:1:1 时，能够最大程度地去除氨。

(2) 化学沉淀法的缺点：

化学沉淀法的缺点在于使用化学品成本高、能源成本高以及需要处理产生的沉淀污泥，所需的操作成本较高[41]。此外，当处理含有氨和氰化物的废水时，该方法有形成高度可溶的络合离子的趋势，因此需要化学处理以分解形成的络合离子或防止其形成[42]。污染也是一个主要问题，因为反应系统需要使用化学物质(如磷酸或磷酸盐)，可能会导致水体污染。

2.5.3. 吸附法

吸附是一种技术，利用吸附剂将气态或液态中的吸附物质吸附到其表面或孔隙中[39]，从而降低其浓度。吸附剂可以是天然材料如活性炭、沸石等，也可以是合成材料如聚合物树脂、纳米材料等。李俊生[43]等人综述了改性生物炭吸附处理氨氮废水，合理控制改性剂添加顺序可提高生物炭吸附效果。吸附过程中，氨氮分子与吸附剂表面发生相互作用，该方法依赖于使吸附分子在固体表面的势能低于液相固体外层[44]，形成吸附层，从而实现氨氮的去除。吸附剂的性能是影响吸附过程效果的关键因素。

在废水处理中，吸附法已被证明是去除有机和无机溶质的有效方法。相较于其他处理方法，吸附法的优

点包括操作简便、适用于不同废水条件、去除效果稳定可靠。吸附剂具有高比表面积和丰富的吸附位点，能够高效地吸附氨氮物质。此外，吸附剂可以通过再生和回收利用，减少废物产生，具有一定的环境友好性。

(1) 影响吸附法的因素：

氨氮废水处理中的吸附法受到多个因素的影响。首先，pH 值对吸附过程和氨氮去除效率有很大影响。在碱性条件下，氨离子较少，导致铵去除效率降低。而在酸性条件下，铵以 NH_4^+ 形式存在，与 H^+ 竞争吸附，减少吸附剂对 NH_4^+ 的吸附。中性 pH 值最有利于铵的吸附[41]。其次，吸附剂用量和粒径也会影响吸附效果。适当的吸附剂用量和较小的粒径有助于提高铵的吸附量。此外，废水中存在的共存离子如阳离子和阴离子，以及有机酸的存在，也会对吸附过程和铵的去除效率产生影响[42]。最后，吸附剂与铵的接触时间和吸附平衡也是重要因素。吸附过程初始快速，但随着接触时间的延长，吸附速率减慢。吸附剂的再生和回收也需要考虑，以提高经济效益和吸附动力学。总之，吸附法在氨氮废水处理中具有广泛应用，并可以通过优化 pH 值、吸附剂用量和粒径[45]等参数来提高处理效果。

(2) 吸附法的缺点：

然而，吸附法也存在一些挑战和限制。例如，吸附剂的选择需要考虑吸附容量、选择特异性以及再生性能等因素。吸附过程中可能存在竞争吸附、饱和和解吸等问题，需要定期更换或再生吸附剂[38]。此外，吸附法在处理大规模氨氮废水时可能面临成本较高和处理效率相对较低的问题。

3. 脱氮技术对比分析

目前已有许多文献研究了多种去除废水氮的方法。将含氮废水技术分为三类方法。

生物处理技术(传统硝化/反硝化和 Anammox)：

优点：具有较高的氮去除效率和能源效益，适用于大规模处理系统；Anammox 过程具有较低的需氧量和较少的产生污泥。缺点：需要长时间的运行稳定期；传统硝化/反硝化对碳源需求较高；Anammox 对于有机物质的抵抗能力较弱。

化学处理技术(化学沉淀和吸附)：

优点：能够迅速去除氮，对氮的去除效率高；适用于小型和中小型污水处理厂。缺点：产生大量污泥，需要进一步处理和处置；化学药剂投加增加了运营成本。

其他新兴技术(电化学和生物电化学等)：

优点：具有较高的氮去除效率和较低的化学药剂投加；可实现资源回收，如氮肥的回收利用。缺点：技术仍处于研发和改进阶段；高能耗；对系统操作和维护要求较高。

表 1 列出了相同条件下不同工艺的氮去除效率。

Table 1. Comparison of denitrification technologies of nitrogen-containing industrial wastewater

表 1. 含氮工业废水脱氮技术对比

脱氮工艺方法	效率(%)	成本	应用范围	参考文献	
生物法脱氮	氨化反应脱氮	90 以上	成本较低	适合处理氨氮浓度约为 10 mg/L 至 1000 mg/L	[40]
	同步硝化反硝化法	86.9	成本相对较高，能耗中等，操作和维护成本适中	适用于高浓度氮废水，适用于大型废水处理厂。	[44]
膜法脱氮	反渗透法	79.2	成本较高，能耗较高，操作和维护成本相对较高		[46]
	膜分离法	90	成本因具体膜材料而异，能耗因具体膜材料而异，操作和维护成本适中	适用于中高浓度氮废水，效率较高，但成本和操作维护成本因膜材料而异。	[47]
	电渗析法	85 以上	成本较高，能耗较高，操作和维护成本相对较高		[48]

Continued

气相法脱氮	空气清洗法	91	成本相对较低, 能耗较低, 操作和维护成本适中	适用于中低浓度氮废水, 成本相对较低且操作简便, 空气清洗法氧气供应和氮气释放需合理设计, 折点氯化法	[49]
	折点氯化法	79	成本相对较低, 能耗较低, 操作和维护成本适中	氯化剂的投加和反应条件的控制要求较高。	[23]
氧化还原法脱氮	高级氧化工艺法	97	成本较高, 能耗较高, 操作和维护成本较高	高级氧化工艺适用于中高浓度氮废水, 能够有效降解氮物质, 但成本较高且操作和维护要求较高。	[27]
	电化学氧化法	90 以上	成本较高, 能耗较高, 操作和维护成本较高	适合处理中等浓度含氮废水, 10 mg/L 至 1000 mg/L	[50]
其他方法脱氮	离子交换法	86	成本较高, 能耗较低, 操作和维护成本适中	适用于中高浓度氮废水, 效率较高, 但投资和再生成本较高, 适用于规模较小的处理系统。	[51]
	化学沉淀法	20~30	成本相对较低, 能耗较低, 操作和维护成本适中	适用于高浓度氮废水, 成本相对较低且操作简便, 但对沉淀物的处理和处置需要额外考虑。	[52]
	吸附法	89	成本相对较低, 能耗低, 操作和维护成本适中	适用于处理低浓度氮废水, 成本较低且操作简便, 但对吸附材料的选择和再生要求较高。	[53]

4. 结语与展望

4.1. 结语

废水中的氮可以通过应用物理化学、化学、生物电化学和生物处理等多种方法来去除。国内工业废水脱氮技术最成熟和应用最广泛的技术是生物脱氮和化学脱氮。其中厌氧氨氧化工艺作为新兴技术已经显示出很高的潜力。预期的脱氮率可以达到 90% 以上。综述这些方法的操作条件、优缺点以及影响因素。其中, 在未来, 高级氧化技术作为最有前景的技术之一, 脱氮率可达 95% 以上, 将在工业废水脱氮领域发挥重要作用。高级氧化技术具有高度氧化能力和广谱性, 能够降解废水中的氮化合物和有机污染物。新型氧化剂的开发和改进, 如臭氧氧化、过氧化氢氧化和光催化氧化等, 将进一步提高高级氧化技术的效率和经济性。

4.2. 展望

1) 未来, 工业废水脱氮技术的发展将呈现以下趋势。

2) 首先, 技术创新将成为关键驱动力, 包括新型催化剂的设计和开发、反应条件的优化以及工艺流程的改进。这将有助于提高脱氮率、降低副产物生成并减少能源消耗。

3) 其次, 工艺集成和系统优化将成为研究重点。将不同的脱氮技术进行组合和整合, 实现废水处理系统的高效、稳定运行, 并满足不同行业和污染源的需求。

4) 此外, 智能化监测和控制技术的应用将提高工艺的可控性和稳定性。

资源化利用和循环经济的理念也将在工业废水脱氮领域得到更广泛的应用。废水中的氮化合物可以被转化为有价值的肥料或其他化学品, 实现资源的回收与再利用, 促进可持续发展。

综上所述, 中国国内工业废水脱氮技术的发展前景广阔。通过技术创新、工艺优化和系统集成, 生物脱氮技术、化学脱氮技术以及高级氧化技术将进一步提高脱氮效率、降低运营成本, 并在环境保护和可持续发展方面发挥重要作用。未来的研究和应用将致力于实现高效、稳定和可持续的工业废水脱氮处理, 为改善水环境质量和建设生态文明做出积极贡献。

参考文献

- [1] Fang, K., Gong, H., He, W., *et al.* (2018) Recovering Ammonia from Municipal Wastewater by Flow-Electrode Capacitive Deionization. *Chemical Engineering Journal*, **348**, 301-309. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.128>
- [2] 刘嘉璇, 鱼涛, 于恒, 杨红梅, 刘天乐, 屈撑囤, 张晓飞, 郭志强. 含氮废水的生物处理技术现状及进展[J]. *应用化工*, 2023, 52(2): 578-584. <https://doi.org/10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20230103.017>
- [3] Seifi, M. and Fazelipour, M.H. (2012) Modeling Simultaneous Nitrification and Denitrification (SND) in a Fluidized Bed Biofilm Reactor. *Applied Mathematical Modelling*, **36**, 5603-5613. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2012.01.004>
- [4] Yuan, X. and Gao, D. (2010) Effect of Dissolved Oxygen on Nitrogen Removal and Process Control in Aerobic Granular Sludge Reactor. *Journal of Hazardous Materials*, **178**, 1041-1045. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.045>
- [5] Keene, N.A., Reusser, S.R., Scarborough, M.J., *et al.* (2017) Pilot Plant Demonstration of Stable and Efficient High Rate Biological Nutrient Removal with Low Dissolved Oxygen Conditions. *Water Research*, **121**, 72-85. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.029>
- [6] 朱晓君, 周增炎, 高廷耀. 低氧活性污泥法脱氮除磷工艺生产性研究[J]. *中国给水排水*, 1997, 19(S1): 11-14.
- [7] Guo, J., Zhang, L., Chen, W., Ma, F., Liu, H. and Tian, Y. (2013) The Regulation and Control Strategies of a Sequencing Batch Reactor for Simultaneous Nitrification and Denitrification at Different Temperatures. *Bioresour Technol*, **133**, 59-67. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.026>
- [8] Bernet, N., Dangcong, P., Delgenes, J.-P. and Moletta, R. (2001) Nitrification at Low Oxygen Concentration in Biofilm Reactor. *Journal of Environmental Engineering*, **127**, 266-271. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2001\)127:3\(266\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2001)127:3(266))
- [9] Kucera, J. (2015) Reverse Osmosis: Industrial Processes and Applications. 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 3-40. <https://doi.org/10.1002/9781119145776>
- [10] Gamal Khedr, M. (2013) Radioactive Contamination of Groundwater, Special Aspects and Advantages of Removal by Reverse Osmosis and Nanofiltration. *Desalination*, **321**, 47-54. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.01.013>
- [11] Azizian, S. (2004) Kinetic Models of Sorption: A Theoretical Analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, **276**, 47-52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>
- [12] Coskun, T., Debik, E. and Demir, N. (2010) Treatment of Olive Mill Wastewaters by Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes. *Desalination*, **259**, 65-70. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.034>
- [13] Goosena, M.F.A., Sablani, S.S., Al-Maskari, S.S., Al-Belushi, R.H. and Wilf, M. (2002) Effect of Feed Temperature on Permeate Flux and Mass Transfer Coefficient in Spiral-Wound Reverse Osmosis Systems. *Desalination*, **144**, 367-372. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00345-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00345-4)
- [14] Winfield, B.A. (1979) A Study of the Factors Affecting the Rate of Fouling of Reverse Osmosis Membranes Treating Secondary Sewage Effluents. *Water Research*, **13**, 565-569. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(79\)90002-2](https://doi.org/10.1016/0043-1354(79)90002-2)
- [15] Wang, X.J., Xia, S.Q., Chen, L., Zhao, J.F., Renault, N.J. and Chovelon, J.M. (2006) Nutrients Removal from Municipal Wastewater by Chemical Precipitation in a Moving Bed Biofilm Reactor. *Process Biochemistry*, **41**, 824-828. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.10.015>
- [16] 方辉, 朱伟青, 陈静霞, 等. 膜技术在木薯淀粉废水深度处理中应用的中试研究[J]. *安徽化工*, 2018, 44(6): 57-59.
- [17] Bonmati, A. and Flotats, X. (2003) Air Stripping of Ammonia from Pig Slurry: Characterisation and Feasibility as a Pre- or Post-Treatment to Mesophilic Anaerobic Digestion. *Waste Management*, **23**, 261-272. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00144-7](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00144-7)
- [18] Provolo, G., Perazzolo, F., Mattachini, G. and Finzi, A. (2017) Nitrogen Removal from Digested Slurries Using a Simplified Ammonia Stripping Technique. *Waste Management*, **69**, 154-161. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.047>
- [19] Hidalgo, D., Corona, F., Martin-Marroquin, J.M., Alamo, J.D. and Alicia, A. (2015) Resource Recovery from Anaerobic Digestate: Struvite Crystallisation versus Ammonia Stripping. *Desalination and Water Treatment*, **57**, 2626-2632. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.1001794>
- [20] Sarraco, G. and Genon, G. (1994) High Temperature Ammonia Stripping and Recovery from Process Liquid Wastes. *Journal of Hazardous Materials*, **37**, 191-206. [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(94\)85048-8](https://doi.org/10.1016/0304-3894(94)85048-8)
- [21] Viotti, P. and Gavasci, R. (2015) Scaling of Ammonia Stripping Towers in the Treatment of Groundwater Polluted by Municipal Solid Waste Landfill Leachate: Study of the Causes of Scaling and Its Effects on Stripping Performance. *Revista Ambiente & Água*, **10**, 241-252. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1567>
- [22] Griffin, A.E. and Chamberlin, N.S. (1941) Relation of Ammonia-Nitrogen to Break-Point Chlorination. *American Journal of Public Health*, **31**, 803-808. <https://doi.org/10.2105/AJPH.31.8.803>

- [23] 张文琦. 中高浓度氨氮废水处理方法的比较研究[D]: [硕士学位论文]. 湖南大学, 2018.
- [24] 陈星宇, 马鑫铭, 史明, 等. 折点氯化法除钨冶炼厂氨氮废水研究[J]. 中国钨业, 2019, 34(1): 45-49+69.
- [25] Dong, Y., Yuan, H., Zhang, R. and Zhu, N. (2019) Removal of Ammonia Nitrogen from Water: A Review. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, **62**, 1767-1778. <https://doi.org/10.13031/trans.13671>
- [26] Widiastuti, N., Wu, H., Ang, H.M. and Zhang, D. (2011) Removal of Ammonium from Greywater Using Natural Zeolite. *Desalination*, **277**, 15-23. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.030>
- [27] Martinez-Huitle, C.A. and Ferro, S. (2006) Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants for the Wastewater Treatment: Direct and Indirect Processes. *Chemical Society Reviews*, **35**, 1324-1340. <https://doi.org/10.1039/B517632H>
- [28] Deng, Y. (2009) Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Reduction of Organic Pollutants in Landfill Leachate: A Review. *International Journal of Environment and Waste Management*, **4**, 366-384. <https://doi.org/10.1504/IJEW.2009.027402>
- [29] Zhang, Y. and Zhou, M. (2019) A Critical Review of the Application of Chelating Agents to Enable Fenton and Fenton-Like Reactions at High pH Values. *Journal of Hazardous Materials*, **362**, 436-450. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.035>
- [30] Rajasekhar, B., Venkateshwaran, U., Durairaj, N., Divyapriya, G., Nambi, I. and Joseph, A. (2020) Comprehensive Treatment of Urban Wastewaters Using Electrochemical Advanced Oxidation Process. *Journal of Environmental Management*, **266**, 469-482. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110469>
- [31] Dükkancı, M., Vinatoru, M. and Mason, T.J. (2014) The Sonochemical Decolourisation of Textile Azo Dye Orange II: Effects of Fenton Type Reagents and UV Light. *Ultrasonics Sonochemistry*, **21**, 846-853. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.08.020>
- [32] Pani, N., Tejani, V., Anantha-Singh, T.S. and Kandya, A. (2020) Simultaneous Removal of COD and Ammoniacal Nitrogen from Dye Intermediate Manufacturing Industrial Wastewater Using Fenton Oxidation Method. *Applied Water Science*, **10**, Article No. 66. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-1151-1>
- [33] Lin, S.H. and Chang, C.C. (2000) Treatment of Landfill Leachate by Combined Electro-Fenton Oxidation and Sequencing Batch Reactor Method. *Water Research*, **34**, 4243-4249. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00185-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00185-8)
- [34] Deng, Y. and Englehardt, J.D. (2006) Treatment of Landfill Leachate by the Fenton Process. *Water Research*, **40**, 3683-3694. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.08.009>
- [35] 李进松, 万东锦. 电化学技术处理氨氮废水的研究进展[J]. 绿色科技, 2021, 23(10): 119-121+125. <https://doi.org/10.16663/j.cnki.lskj.2021.10.042>
- [36] 张文琦. 中高浓度氨氮废水处理方法的比较研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [37] 敬员, 余中山, 程燕. 离子交换法处理废水中的氨氮[J]. 上海化工, 2013, 38(5): 1-4.
- [38] Crini, G. and Lichtfouse, E. (2019) Advantages and Disadvantages of Techniques Used for Wastewater Treatment. *Environmental Chemistry Letters*, **17**, 145-155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>
- [39] Chiou, C.T. (2002) Fundamentals of the Adsorption Theory. In: *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 39-52. <https://doi.org/10.1002/0471264326.ch4>
- [40] Zhu, C.-Y., Wang, J.-F., Li, Q.-S., Wang, L.-L., Tang, G.-H., Cui, B.-S. and Bai, J. (2021) Integration of CW-MFC and Anaerobic Granular Sludge to Explore the Intensified Ammonification-Nitrification-Denitrification Processes for Nitrogen Removal. *Chemosphere*, **278**, Article ID: 130428. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130428>
- [41] Lin, L., Lei, Z., Wang, L., Liu, X., Zhang, Y., Wan, C., Lee, D.-J. and Tay, J.H. (2013) Adsorption Mechanisms of High-Levels of Ammonium onto Natural and NaCl-Modified Zeolites. *Separation and Purification Technology*, **103**, 15-20. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.005>
- [42] Weatherley, L.R. and Miladinovic, N.D. (2004) Comparison of the Ion Exchange Uptake of Ammonium Ion Onto New Zealand Clinoptilolite and Mordenite. *Water Research*, **38**, 4305-4312. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.08.026>
- [43] 李俊生, 郭小瑞, 徐嘉伦, 谷芳, 夏至, 左金龙. 生物炭吸附法处理氨氮废水的研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(4): 1264-1269+1275. <https://doi.org/10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20230320.002>
- [44] Pochana, K. and Keller, J. (1999) Study of Factors Affecting Simultaneous Nitrification and Denitrification (SND). *Water Science & Technology*, **39**, 61-68. <https://doi.org/10.2166/wst.1999.0262>
- [45] 马锋锋, 赵保卫, 念斌. 玉米秸秆生物炭对水中氨氮的吸附特性[J]. 兰州交通大学学报, 2015, 34(1): 125-131+135.
- [46] Quan, X., Huang, K., Li, M., Lan, M. and Li, B. (2018) Nitrogen Removal Performance of Municipal Reverse Osmosis Concentrate with Low C/N Ratio by Membrane-Aerated Biofilm Reactor. *Frontiers of Environmental Science & En-*

-
- gineering*, **12**, Article No. 5. <https://doi.org/10.1007/s11783-018-1047-6>
- [47] Nagaoka, H. (1999) Nitrogen Removal by Submerged Membrane Separation Activated Sludge Process. *Water Science & Technology*, **39**, 107-114. <https://doi.org/10.2166/wst.1999.0397>
- [48] Reeves, T.G. (1972) Nitrogen Removal: A Literature Review. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, **44**, 1895-1908.
- [49] Zhao, Q., Han, H., Hou, B., Zhuang, H., Jia, S. and Fang, F. (2014) Nitrogen Removal from Coal Gasification Wastewater by Activated Carbon Technologies Combined with Short-Cut Nitrogen Removal Process. *Journal of Environmental Sciences*, **26**, 2231-2239. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.09.006>
- [50] 谢莱, 杨敏, 杨恩喆, 刘志华, 耿欣, 陈宏. 生物电化学耦合厌氧氨氧化强化脱氮及其微生物群落特征[J/OL]. 生物工程学报: 1-14. <https://doi.org/10.13345/j.cjb.220887>, 2023-05-14.
- [51] Leaković, S., Mijatović, I., Cerjan-Stefanović, Š. and Hodžić, E. (2000) Nitrogen Removal from Fertilizer Wastewater by Ion Exchange. *Water Research*, **34**, 185-190. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00122-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00122-0)
- [52] Yan, Y., Gao, J. and Wu, J. (2013) Application of Chemical Precipitation in Treating Ammonia Nitrogen from Excess Sludge Liquor. *Advanced Materials Research*, **634-638**, 204-208. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.634-638.204>
- [53] Karge, H.G. and Weitkamp, J. (2008) Adsorption and Diffusion. In: *Science and Technology, Molecular Sieves*, Vol. 7, Springer, Berlin, 4-5. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73966-1>