

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第7期

Vol.34 No.7

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版



目次

唐山市大气颗粒物 OC/EC 浓度谱分布观测研究	郭育红, 辛金元, 王跃思, 温天雪, 李杏茹, 封孝信 (2497)
北京东灵山地区主要大气污染物浓度变化特征	于阳春, 胡波, 王跃思 (2505)
奥运前期与奥运期间北京市大气细颗粒物特征比较分析	张菊, 欧阳志云, 苗鸿, 王效科, 任玉芬, 宋文质 (2512)
华东森林及高山背景区域臭氧变化特征及影响因素	苏彬彬 (2519)
北京市居家空气微生物粒径及分布特征研究	方治国, 孙平, 欧阳志云, 刘芄, 孙力, 王小勇 (2526)
民用燃煤源中多环芳烃排放因子实测及其影响因素研究	海婷婷, 陈颖军, 王艳, 田崇国, 林田 (2533)
醇类汽油车醇醛酮、芳香烃和烯烃类排放的试验研究	张凡, 王建海, 王小臣, 王建昕 (2539)
微波解吸-催化燃烧净化甲苯研究	曹晓强, 张浩, 黄学敏 (2546)
生物滴滤池对 BTEX 的去除及相应细菌群落分析	李建军, 廖东奇, 许玫英, 孙国萍 (2552)
炼油厂废水处理站挥发性羰基化合物成分谱研究	周博宇, 刘旺, 王伯光, 周咪, 黄青, 周磊 (2560)
春季东、黄海溶解甲烷的分布和海气交换通量	曹兴朋, 张桂玲, 马啸, 张国玲, 刘素美 (2565)
千岛湖湖泊区水体季节性分层特征研究	董春颖, 虞左明, 吴志旭, 吴春金 (2574)
新安江流域土地利用结构对水质的影响	曹芳芳, 李雪, 王东, 赵越, 王玉秋 (2582)
长江中下游草型湖泊浮游植物群落及其与环境因子的典范对应分析	孟睿, 何连生, 过龙根, 席北斗, 李中强, 舒俭民, 刁晓君, 李必才 (2588)
河口盐度梯度下溶解态核酸的微生物可利用性	杨青青, 李朋辉, 黄清辉 (2597)
水藻暴发的影响因素定量化研究初步	张卓, 宋志尧, 黄昌春, 俞肇元 (2603)
深水型水库藻类功能组时空演替及生境变化的影响	卢金锁, 胡亚潘 (2611)
结合水体光学分类反演太湖总悬浮物浓度	周晓宇, 孙德勇, 李云梅, 李俊生, 龚绍琦 (2618)
Subwet 模型在人工湿地设计中的应用	李慧峰, 黄津辉, 林超 (2628)
白洋淀荷茎叶提取液对铜绿微囊藻及四尾栅藻化感效应	何连生, 孟繁丽, 刁晓君, 李一葳, 孟睿, 席北斗, 舒俭民 (2637)
苦草 (<i>Vallisneria spiralis</i>) 对城市缓流河道黑臭底泥理化性质的影响	许宽, 刘波, 王国祥, 马久远, 曹勋, 周峰 (2642)
铁屑-微生物协同还原去除水体中 Cr(VI) 研究	汤洁, 王卓行, 徐新华 (2650)
铁铜催化剂非均相 Fenton 降解苯酚及机制研究	杨岳主, 李玉平, 杨道武, 段锋, 曹宏斌 (2658)
不同形态无机氮对水中微量药物安替比林光降解效能影响	赵倩, 陈超, 封莉, 张立秋 (2665)
邻苯二甲酸二甲酯的紫外光-H ₂ O ₂ 降解机制研究	刘青, 陈成, 陈泓哲, 杨绍贵, 何欢, 孙成 (2670)
二胺基改性有序多孔 SBA-15 对溶液中 Cd ²⁺ 离子的吸附研究	张萌, 杨亚提, 秦睿, 王力, 张增强, 李忠宏, 李荣华, 孟昭福 (2677)
酸化蛭石的表面有机修饰及其对疏水性微污染物的吸附	蒋争明, 于旭彪, 胡芸, 任源, 李雪辉, 韦朝海 (2686)
基于废陶瓷的多孔陶瓷研制及其对 Ni ²⁺ 的吸附性能	张永利, 王承智, 史册, 尚玲玲, 马瑞, 董婉莉 (2694)
树皮支持的厌氧生物法去除地下水中的高氯酸盐	王蕊, 刘菲, 陈楠, 陈鸿汉 (2704)
Cr(VI) 污染地下水修复的 PRB 填料实验研究	朱文会, 董良飞, 王兴润, 翟亚丽 (2711)
化学沉淀法去除稀土湿法冶炼废水中钙与高浓度氨氮研究	王浩, 成官文, 宋晓薇, 徐子涵, 蒙金结, 董传强 (2718)
镍铁尾矿硫酸浸出动力学研究	陈安安, 周少奇, 黄鹏飞 (2729)
HRT 对 A ² O 工艺中典型多环麝香迁移转化的影响	刘鹏程, 黄满红, 陈东辉, 陈亮 (2735)
发酵液作为 EBPR 碳源的动力学模拟	张超, 陈银广 (2741)
强化污泥利用水解反应器改善碳源与污泥减量作用研究	熊娅, 王强, 宋英豪, 朱民, 林秀军 (2748)
污泥胞外聚合物的提取方法及其对污泥脱水性能的影响	周俊, 周立祥, 黄焕忠 (2752)
不同粒径铁铝泥对砷(Ⅲ)的吸附效果	林璐, 胥嘉瑞, 吴昊, 王昌辉, 裴元生 (2758)
我国畜禽粪便污染的区域差异与发展趋势分析	仇焕广, 廖绍攀, 井月, 栾江 (2766)
浙北平原富硒土壤资源区硒来源的定量分离	徐明星, 潘卫丰, 岑静, 马学文 (2775)
三江平原土地利用方式变化对土壤锰形态影响	张仲胜, 吕宪国, 宋晓林 (2782)
吉林前郭水田土壤有机碳垂直分布规律和储量研究	汤洁, 张雯辉, 李昭阳, 张楠, 胡猛 (2788)
关中地区农田土壤有机碳固存速率及影响因素: 以陕西武功县为例	张晓伟, 许明祥 (2793)
三峡库区不同林草措施土壤活性有机碳及抗蚀性研究	黄茹, 黄林, 何丙辉, 周立江, 于传, 王峰 (2800)
土壤自养微生物同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究: ¹⁴ C 连续标记法	史然, 陈晓娟, 吴小红, 简燕, 袁红朝, 葛体达, 隋方功, 童成立, 吴金水 (2809)
西南丘陵区保护性耕作下小麦农田土壤呼吸及影响因素分析	张赛, 张晓雨, 王龙昌, 罗海秀, 周航飞, 马仲炼, 张翠微 (2815)
丹江口水库迁建区土壤有机氯农药的分布特征及风险评价	李子成, 秦延文, 郑丙辉, 张雷, 赵艳民, 时瑶 (2821)
农药企业场地苯系物污染风险及调控对策	庞博, 王铁宇, 杜立宇, 谭冰, 朱朝云, 吕永龙 (2829)
水分管理对硫铁镉在水稻根区变化规律及其在水稻中积累的影响	张雪霞, 张晓霞, 郑煜基, 王荣萍, 陈能场, 卢普相 (2837)
硝酸盐对沉积物中有机物氧化减量及微生物群落结构的影响	刘近, 邓代永, 孙国萍, 刘永定, 许玫英 (2847)
零价铁对脱色希瓦氏菌 S12 偶氮还原的促进作用	周庆, 陈杏娟, 郭俊, 孙国萍, 许玫英 (2855)
2 株好氧反硝化菌的筛选及其强化贫营养生物膜脱氮效果	全向春, 岑艳, 钱殷 (2862)
反硝化聚磷菌快速富集、培养及其荧光原位杂交技术鉴别	刘立, 汤兵, 黄绍松, 付丰连, 张启泰, 黎健彬, 罗建中 (2869)
1 株反硝化除磷菌的鉴定及其反硝化功能基因研究	张倩, 王弘宇, 桑穗姣, 李孟, 杨开, 马放 (2876)
1 株高效 BBP 降解菌的分离与特性研究	陈湖星, 杨雪, 张凯, 钟秋, 郭佳, 王攀, 熊丽, 刘德立 (2882)
微生物-化学水解联合作用下烟嘧磺隆的降解	张小林, 李咏梅, 袁志文 (2889)
扑草净降解菌的分离、筛选与鉴定及降解特性初步研究	周际海, 孙向武, 胡锋, 李辉信 (2894)
固定化 <i>Lysinibacillus cresolovorans</i> 的 PVA-SA-PHB-AC 复合载体制备及间甲酚的降解	李婷, 任源, 韦朝海 (2899)
生物破乳菌 <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1 表面活性物质提取与其破乳特性分析	黄翔峰, 张树聪, 彭开彰, 陆丽君, 刘佳 (2906)
A ² O 工艺活性污泥中可培养丝状细菌的多样性	高莎, 金德才, 赵志瑞, 齐嵘, 彭霞薇, 白志辉 (2912)
生活垃圾堆肥渗滤液污染物组成与演化规律研究	李丹, 何小松, 席北斗, 魏自民, 潘红卫, 赵国鹏, 崔东宇 (2918)
专辑征稿通知 (2551) 《环境科学》征稿简则 (2685) 《环境科学》征订启事 (2868) 信息 (2875)	

化学沉淀法去除稀土湿法冶炼废水中钙与高浓度氨氮研究

王浩^{1,2}, 成官文^{1,2*}, 宋晓薇¹, 徐子涵^{1,2}, 蒙金结^{1,2}, 董传强^{1,2}

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 桂林 541004; 2. 桂林理工大学广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 离子型稀土湿法冶炼过程中会产生大量氨氮废水, 由于废水中含有大量 Ca^{2+} , 而 Ca^{2+} 是影响磷酸铵镁沉淀法脱氮效率的重要因素. 向废水中投入 Na_2CO_3 固体生成 CaCO_3 沉淀物, 去除废水中的 Ca^{2+} , 再利用磷酸铵镁 (MAP) 沉淀法去除废水中的氨氮. 实验采用响应面实验设计方法中的中心复合设计法, 利用响应面分析法对磷酸铵镁沉淀法反应参数进行优化, 得到最优反应条件及最优反应条件下沉淀产物. 利用扫描电子显微镜 (SEM) 及 X 射线衍射 (XRD) 对最优反应条件下两种沉淀物进行分析. 结果表明, 当 $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{CO}_3^{2-}) = 1:1.05$, 搅拌速率为 $1\,500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 反应时间为 30 min 时, Ca^{2+} 去除率接近 100% ; 对除钙后废水进行磷酸铵镁法脱氮处理的最优反应条件为: $\text{pH} = 9.03$, $n(\text{Mg}):n(\text{N}) = 1.20$, $n(\text{P}):n(\text{N}) = 1.1$, 反应时间为 30 min , 搅拌速率为 $1\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 氨氮去除率达到 95.40% , 剩余总磷浓度为 $5.65\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 沉淀物分别为纯净的 CaCO_3 及 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

关键词: 磷酸铵镁沉淀法; 响应面; 除钙; 稀土废水; 扫描电子显微镜; X 射线衍射

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)07-2718-11

Removal of Calcium and High-strength Ammonia Nitrogen from the Wastewater of Rare-earth Elements Hydrometallurgical Process by Chemical Precipitation

WANG Hao^{1,2}, CHENG Guan-wen^{1,2}, SONG Xiao-wei¹, XU Zi-han^{1,2}, MENG Jin-jie^{1,2}, DONG Chuan-qiang^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: A lot of high-strength ammonia nitrogen wastewater is generated in the ion-type rare-earth elements hydrometallurgical process. Magnesium ammonium phosphate (MAP) precipitation was chosen to remove the ammonia nitrogen from the wastewater after Ca^{2+} was eliminated using Na_2CO_3 to generate CaCO_3 precipitate, because the wastewater contained a lot of Ca^{2+} , and Ca^{2+} was an important impact factor for MAP precipitation. Central composite design (CCD) is a principal response surface methodology (RSM) used in experimental design. Response surface methodology (RSM) was used to optimize the factors in MAP precipitation, achieving the optimal conditions and the precipitates under such conditions. Two kinds of precipitates were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that when $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{CO}_3^{2-}) = 1:1.05$, mix rate and reaction time were $1\,500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ and 30 min , respectively, the removal ratio of Ca^{2+} reached 100% ; the optimal condition of MAP precipitation was $\text{pH} = 9.03$, $n(\text{Mg}):n(\text{N}) = 1.20$, $n(\text{P}):n(\text{N}) = 1.1$, with a reaction time of 30 min and a mix rate of $1\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, the removal ratio of ammonia nitrogen reached 95.40% and the residual total phosphorus concentration was $5.65\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. SEM and XRD analysis showed that the two kinds of precipitates were pure CaCO_3 and $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectively.

Key words: magnesium ammonium phosphate (MAP); response surface methodology (RSM); Ca^{2+} removal; rare-earth wastewater; SEM; XRD

中国南方离子型稀土生产过程会产生大量的高氨氮废水^[1], 目前, 高氨氮废水处理已有较多的方法, 如 MAP 沉淀法^[2]、吹脱法^[3]、离子交换法^[4]. 其中 MAP 沉淀法可同时去除废水中的氮与磷, 形成磷酸铵镁沉淀. 磷酸铵镁是一种很好的缓释肥料^[5], 一般不含其他重金属离子, 利于农用. 磷酸铵镁沉淀法已广泛应用于各类高氨氮废水脱氮处理, 如垃圾渗滤液^[2, 6, 7]、焦化废水^[8]、半导体生产废水^[9]、畜禽废水^[10]等. 上述研究表明, 对于高氨氮

的废水, MAP 沉淀法是可行的, 但 Ca^{2+} 对 MAP 形成有较大影响^[11], 需去除 Ca^{2+} 的干扰, 才能获得较高的氨氮去除率.

此外, 响应面分析法 (RSM) 能通过合理实验设计及实验得到的数据, 进行多元二次回归拟合因素

收稿日期: 2012-10-25; 修订日期: 2013-01-06

基金项目: 广西重点实验室基金项目 (桂科能 12012028)

作者简介: 王浩 (1987~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: jasson1124@163.com

* 通讯联系人, E-mail: 1986017@glut.edu.cn

与响应值之间的函数关系,利于工艺参数优化^[12~14].本研究拟通过CaCO₃沉淀法和MAP沉淀法进行稀土废水处理,并采用RSM拟合、分析稀土废水的氨氮去除效果,以期为该类废水处理提供一种可行、合理的技术.

1 材料与方法

1.1 原水水质

实验废水取自广西贺州某稀土生产企业,水质

指标见表1,可见该废水为高氨氮、高钙、高COD、高氯废水.

1.2 除钙过程实验

在诸多除钙方法中,CaCO₃沉淀法较适合于本实验废水.实验采用向原水中投入Na₂CO₃固体,进行CaCO₃沉淀反应.实验条件为:向盛有300 mL原水的烧杯中按 $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{CO}_3^{2-})$ 合适比例投入Na₂CO₃固体,同时恒温磁力搅拌,反应结束后静置沉淀30 min,0.45 μm滤膜过滤,滤液测量残余Ca²⁺浓度.

表1 稀土废水主要水质指标

Table 1 Main compositions of the investigated rare-earth wastewater														
pH	NH ₄ ⁺ -N /mg·L ⁻¹	COD _{OH-KI} /mg·L ⁻¹	TP /mg·L ⁻¹	Cl ⁻ /mg·L ⁻¹	Ca ²⁺ /mg·L ⁻¹	Mg ²⁺ /mg·L ⁻¹	总 Cu /mg·L ⁻¹	总 Zn /mg·L ⁻¹	总 Fe /mg·L ⁻¹	总 Mn /mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ /mg·L ⁻¹	CH ₃ COO ⁻ /mg·L ⁻¹	电导率 /μS·m ⁻¹	浊度 /NTU
2.38	4 420	9 820	3	143 375	73 529	39	4.86	5.72	8.59	3.23	2 012	9 953	4.32 × 10 ⁵	47.3

1.3 MAP沉淀实验

采用前述除钙后的废水,选取pH、 $n(\text{Mg})$: $n(\text{N})$ 、 $n(\text{P})$: $n(\text{N})$ 、反应时间及搅拌速率这5个因素进行,固定其它4个因素,同时投加适量Na₂HPO₄·12 H₂O与MgCl₂·6 H₂O固体,研究某一因素对NH₄⁺-N去除率及剩余TP浓度的影响.实验过程同除钙研究.

1.4 RSM实验参数优化

中心复合设计(central composite design, CCD)是响应面分析法(RSM)实验设计的一种,它适用于二次曲面,利于较少实验次数下最优参数条件的获取. CCD设计包括2^k组因子实验,2k组轴向实验及n₀组中心点实验.实验选取pH(A)、 $n(\text{Mg})$: $n(\text{N})$ (B)、 $n(\text{P})$: $n(\text{N})$ (C)及反应时间(D)4个因素.实验设计因素数k=4,实验组数 $N=2^k+2k+n_0$,即2⁴+2×4+6=30^[15, 16],响应值分别为NH₄⁺-N去除率(Y₁)与剩余TP浓度(Y₂).

$$Y=b_0+b_1A+b_2B+b_3C+b_4D+b_{12}AB+b_{13}AC+b_{14}AD+b_{23}BC+b_{24}BD+b_{34}CD+b_{11}A^2+b_{22}B^2+b_{33}C^2+b_{44}D^2$$
 (1)

式中,Y为响应值,b₀为常数项,b_i为一次项系数,b_{ii}为二次项系数,b_{ij}为相互作用项系数,A、B、C、D为4个因素实际取值.回归预测模型通过软件Design-Expert 8.0.6建立,并以此进行指标评价和因素间相互作用分析,预测最优值.

1.5 分析方法

本实验所用的试剂均为分析纯药剂. NH₄⁺-N分析采用纳氏试剂分光光度法; TP分析采用钼酸铵分光光度法; COD分析采用碘化钾碱性高锰酸钾

法.电导率与浊度分别用DDSJ-308电导率仪及WGZ-800浊度仪.阴阳离子由DIONEX ICS-1000离子色谱仪及Perkin-ELmer AAnalyst 700原子吸收光谱仪测定.除钙过程及MAP沉淀法所得沉淀产物采用JSM-6380LV扫描电子显微镜及X'Pert PRO X射线衍射仪分别分析其形态与组分.

2 结果与讨论

2.1 Ca²⁺浓度对模拟高氨氮废水MAP法脱氮效果的影响

根据原水水质,分别用氯化铵、醋酸钠、氯化钙、配置ρ(NH₄⁺-N)为4 420 mg·L⁻¹、ρ(CH₃COO⁻)为9 953 mg·L⁻¹、ρ(Ca²⁺)分别为0、5 000、10 000、20 000、40 000和80 000 mg·L⁻¹的模拟高NH₄⁺-N稀土废水,配水采用氯化钠调节溶液电导率至4.32 × 10⁵ μS·m⁻¹,用HCl调节废水的pH值至2.4,制成300 mL的模拟废水,按照 $n(\text{Mg}):n(\text{N}):n(\text{P})=1:1:1$ 投加MgCl₂·6 H₂O和Na₂HPO₄·12 H₂O,在恒温磁力搅拌器上搅拌30 min,静置30 min,过滤并测量上清液中NH₄⁺-N浓度.结果如图1所示,随着Ca²⁺浓度的增加, NH₄⁺-N去除率由不含有Ca²⁺时的93.52%逐渐降至50%左右, Ca²⁺对MAP法脱氮效率有较大影响.由于先投加的Na₂HPO₄·12 H₂O与Ca²⁺发生沉淀反应,消耗了PO₄³⁻,致使能与Mg²⁺和NH₄⁺结合生成鸟粪石沉淀的PO₄³⁻不足,降低了NH₄⁺-N的去除率.

2.2 实际废水除钙实验

由配水实验结果可知,Ca²⁺对MAP沉淀法去除NH₄⁺-N有较大影响,因此,实际废水若采用MAP沉

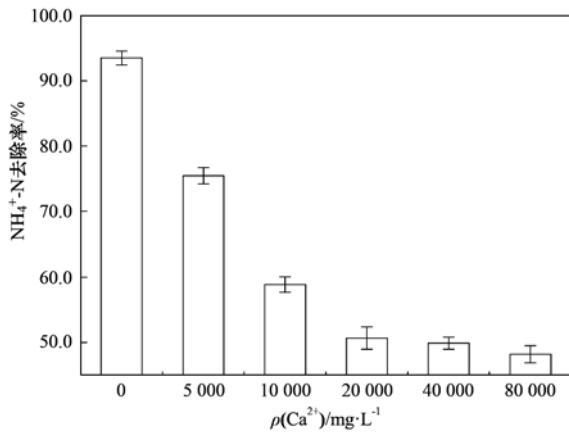
图1 Ca^{2+} 对 MAP 法脱氮的影响

Fig. 1 Effect of Ca^{2+} on the ammonia nitrogen removal by MAP precipitation

淀法去除水中高浓度氨氮就必须研究并消除 Ca^{2+} 对 MAP 沉淀法的影响. 此后实验均采用实际废水进行实验.

2.2.1 Ca^{2+} 浓度的影响

实验按 $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{CO}_3^{2-})$ 为 1:1、1:1.01、1:1.02、1:1.03、1:1.04、1:1.05、1:1.06、1:1.07、1:1.1 向原水中投加 Na_2CO_3 固体, 反应搅拌速率 $2000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 反应时间 30 min, 反应结束后上清液中 Ca^{2+} 浓度随 $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{CO}_3^{2-})$ 变化趋势如图 2 所示. 结果显示, 随着 Na_2CO_3 投加量的不断增大, Ca^{2+} 去除率不断上升, 其值从 $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{CO}_3^{2-}) = 1:1$ 时的 97.47% 上升至 $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{CO}_3^{2-}) = 1:1.05$ 时的 99.9%. 适当过量的 CO_3^{2-} 有助于增强 Ca^{2+} 的去除效果.

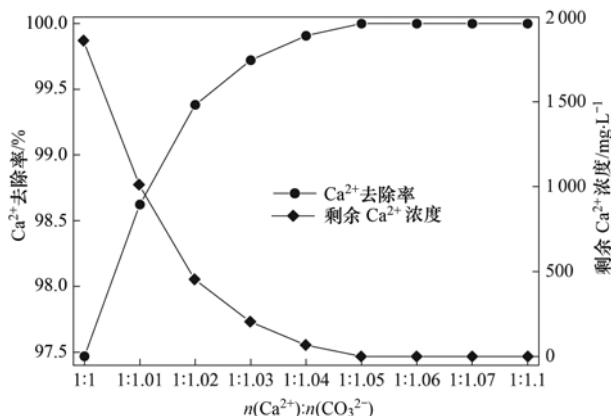
图2 $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{CO}_3^{2-})$ 对废水中 Ca^{2+} 去除率的影响

Fig. 2 Effect of $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{CO}_3^{2-})$ on the removal ratio of Ca^{2+}

2.2.2 反应水动力学条件影响

在 $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{CO}_3^{2-}) = 1:1.05$ 、反应时间为

30 min 时, 不同水动力学条件的实验结果见图 3. 随着搅拌速率的不断增大, Ca^{2+} 的去除效果亦不断增加, 当搅拌速率达到 $1500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, Ca^{2+} 去除率达到 99.9%. 较大的搅拌转速能促进溶液充分混合, 在一定程度上增大了分子间的相互碰撞几率, 使更多的 CO_3^{2-} 在 30 min 内与原水中的 Ca^{2+} 接触, 从而提高了 Ca^{2+} 的去除率. 因此, 后续实验的搅拌速率均选择 $1500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.2.3 反应时间的影响

不同反应时间的影响结果见图 4. 图中显示, 反应 20 min 后, Ca^{2+} 去除率即达到 99.5% 以上, 30 min 后, Ca^{2+} 去除率接近 100%. 从反应时间看, 钙的沉淀过程是一个快速反应过程, 在较短时间内可得到较高的去除效果, 当反应过程 CO_3^{2-} 过量时, 经过 30 min 反应, 即可认为 Ca^{2+} 全部转化为沉淀物, 故反应时间拟取 30 min.

2.2.4 除钙实验条件确定及验证实验

基于上述实验结果, 确定实验除 Ca^{2+} 反应条件为 $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{CO}_3^{2-}) = 1:1.05$, 搅拌速率 $1500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 反应时间 30 min. 在此反应条件下的验证实验显示, Ca^{2+} 去除率达到 99.99%. 反应后得到的沉淀物经超纯水清洗 3 遍, 50°C 低温干燥 48 h 后采用 SEM 和 XRD 分析其形态和组成. 图 5 为扫描电子显微镜 5000 倍所拍摄的沉淀物形态, 可以看出 CaCO_3 的微观形态; 图 6 为 X 射线衍射仪分析得到的沉淀物衍射图, 从图谱中可以看出沉淀物为较纯的 CaCO_3 . 实验证明, 投加 Na_2CO_3 能有效去除 Ca^{2+} , 为后续 MAP 法脱氮奠定了良好的基础.

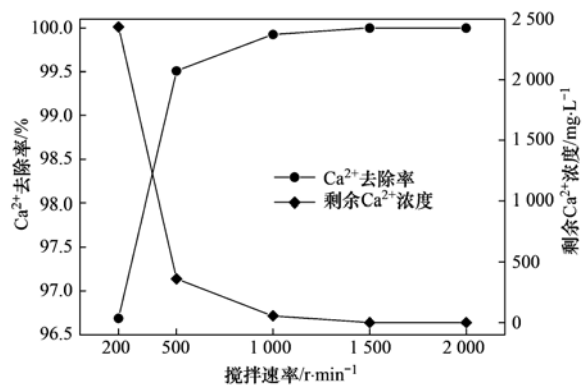
图3 搅拌速率对废水中 Ca^{2+} 去除率的影响

Fig. 3 Effect of mix rate on the removal efficiency of Ca^{2+}

2.3 MAP 沉淀实验

实际废水按除钙实验优化条件进行除钙反应, 将反应后的废水收集后进行 MAP 沉淀实验. 由于除钙过程投加 Na_2CO_3 会引起 pH 的升高, 致使原水

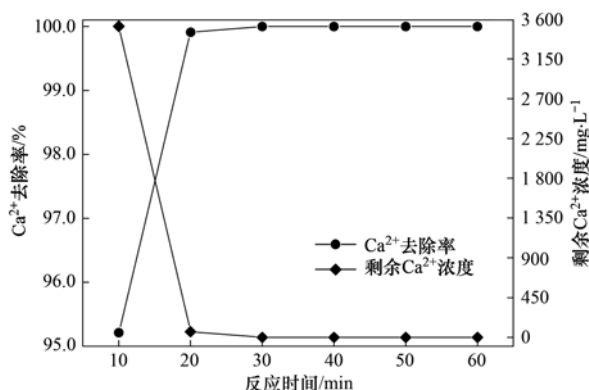


图4 反应时间对废水中Ca²⁺去除率的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on the removal efficiency of Ca²⁺

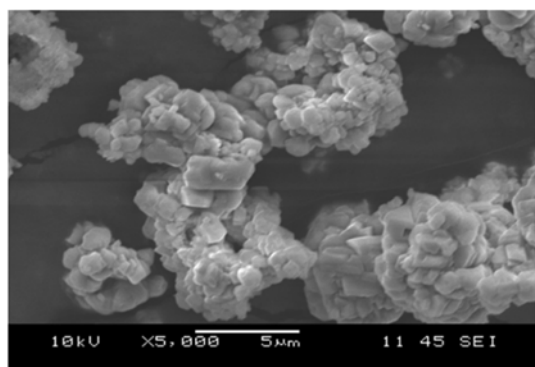


图5 优化除钙条件下沉淀物扫描电子显微镜图

Fig. 5 SEM picture of the precipitate formed under the optimal conditions of Ca²⁺ removal

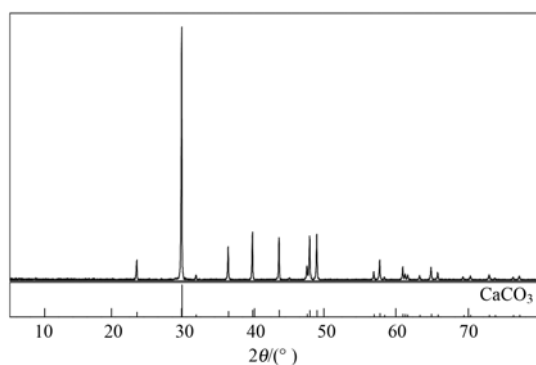


图6 优化除钙条件下沉淀物的X射线衍射图谱

Fig. 6 XRD picture of the precipitate formed under the optimal conditions of Ca²⁺ removal

中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 有所挥发,除钙反应后上清液 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 $3189.30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.3.1 pH 值影响

实验结果见图7. 随着反应pH值升高, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率呈现先上升后下降的趋势,在 $\text{pH} = 10$ 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率达到最大值 89.53% ,剩余TP浓度也最小,为 $36.42\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,这与Ohlinger等^[17]研究所

得的 $\text{pH} = 10.3$ 时磷酸铵镁溶解度最低较为一致. 但继续增加pH时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率迅速下降,这可能与废水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转为氨气有关^[18];同时,在 $\text{pH} > 10$ 时,投入废水中的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 会电离出 PO_4^{3-} ,由于此时 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 的溶度积 $K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-24}$ 要远小于 MgNH_4PO_4 的溶度积 $K_{\text{sp}} = 2.5 \times 10^{-13}$ ^[19, 20],因此 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 比 MgNH_4PO_4 更容易生成^[21],从而影响 MgNH_4PO_4 的生成. 故MAP沉淀反应pH值宜控制在9~10之间.

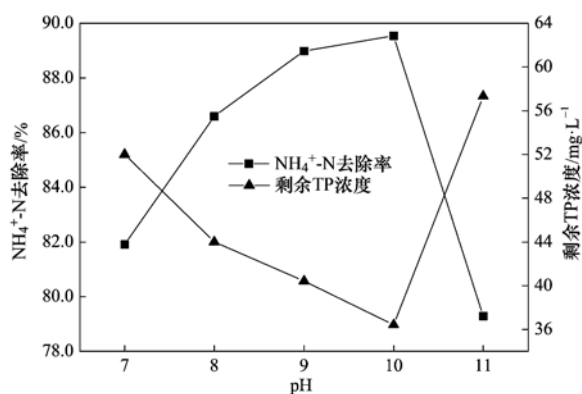


图7 pH值对氨磷去除的影响

Fig. 7 Effect of pH on the removal of ammonia nitrogen and phosphorus

2.3.2 n(Mg):n(N)的影响

实验结果见图8. 固定 $n(\text{P}):n(\text{N}) = 1:1$,在不同 $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 情况下, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率先上升,在 $n(\text{Mg}):n(\text{N}) = 1:1$ 时达到 88.98% ,后逐步下降;剩余TP浓度在 $n(\text{Mg}):n(\text{N}) = 1:1$ 时下降至 $40.42\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,当 $n(\text{Mg}):n(\text{N}) > 1.2:1$ 时,剩余TP浓度维持在 $4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右. 可见当 $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 低于理论值 $1:1$ 时,因 Mg^{2+} 不足,MAP沉淀反应受到影响;但当 $n(\text{Mg}):n(\text{N}) > 1:1$ 时,即投入过量的 Mg^{2+} ,实

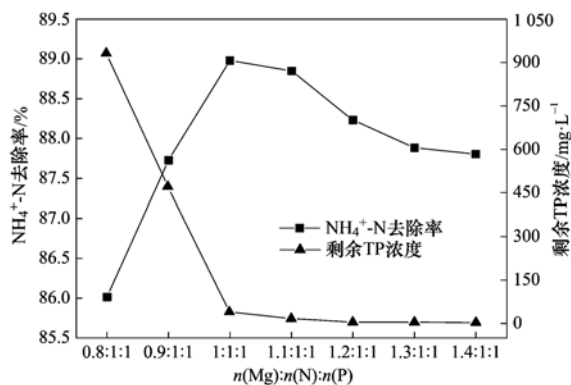


图8 n(Mg):n(N)对氨磷去除的影响

Fig. 8 Effect of $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ on the removal of ammonia nitrogen and phosphorus

验并没有增大 NH_4^+ -N 的去除率,说明当投入过量的 Mg^{2+} 后, Mg^{2+} 不但与 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 发生反应生成磷酸铵镁,同时也与 PO_4^{3-} 生成磷酸镁。为确保 NH_4^+ -N 以及磷的同时去除效果,实验拟投加过量 Mg^{2+} , $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 宜采用1:1~1.2:1。

2.3.3 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 的影响

当 $n(\text{Mg}):n(\text{N})=1:1$ 时不同 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 对 NH_4^+ -N去除率和剩余TP浓度的影响见图9。当 $n(\text{P}):n(\text{N})<1:1$ 时 NH_4^+ -N去除率随着 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 的增加而增加,说明 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 低于理论值时,投入的 PO_4^{3-} 不足,致使部分 NH_4^+ -N没有参与反应, NH_4^+ -N的去除率不高,此时几乎所有的 PO_4^{3-} 都参与反应生成沉淀,使得上清液中TP的浓度较低;而当 $n(\text{P}):n(\text{N})>1:1$ 时, NH_4^+ -N的去除率维持在91%左右,而TP浓度迅速上升。可见过量投加 PO_4^{3-} 会引起出水总磷浓度大幅升高,造成二次污染。故实验的适宜 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 为0.9:1~1:1。

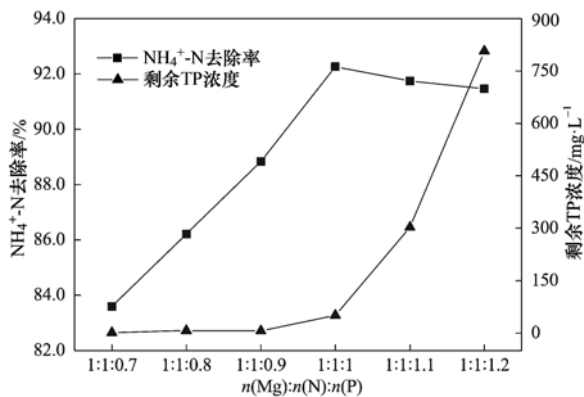


图9 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 对氮磷去除的影响

Fig. 9 Effect of $n(\text{P}):n(\text{N})$ on the removal of ammonia nitrogen and phosphorus

2.3.4 反应时间的影响

实验结果见图10。 NH_4^+ -N去除率随着反应时间的延长而升高,并在30 min时去除率最大,此时的剩余TP浓度也最低。当反应时间低于20 min时,氮磷去除率明显下降,说明反应时间对沉淀反应有一定影响;MAP沉淀过程是一个较为迅速的过程,当反应时间达到30 min时,能获得较为理想的实验效果。

2.3.5 搅拌速率的影响

图11为不同水动力学条件下的实验。 NH_4^+ -N去除率与剩余TP浓度随搅拌速率的增加并无较大幅度变化, NH_4^+ -N去除率介于90%~92%之间,剩余TP浓度为41~44 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,氮磷去除在1000~1500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时能获得较好的实验效果。过高和过

低的搅拌速率对MAP法沉淀会有影响。因此,实验适宜搅拌速率为1000~1500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

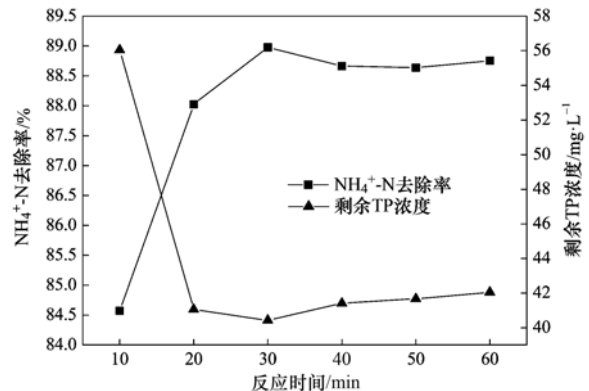


图10 反应时间对氮磷去除的影响

Fig. 10 Effect of reaction time on the removal of ammonia nitrogen and phosphorus

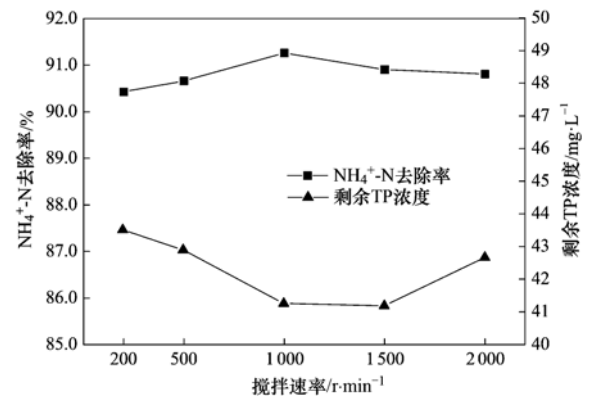


图11 不同搅拌速率对氮磷去除的影响

Fig. 11 Effect of mix rate on the removal of ammonia nitrogen and phosphorus

2.4 响应面优化实验

响应面实验利用Design-Expert 8.0.6软件设计及分析各因子对于 NH_4^+ -N去除率及剩余TP浓度的影响,得到 NH_4^+ -N去除率响应模型,根据合适的响应模型做出3D响应面图,分析各因素对 NH_4^+ -N去除率和剩余TP浓度的影响。基于选定适宜的 NH_4^+ -N去除率和剩余TP浓度取值范围,利用软件做出等高线重叠图,从而寻找同时满足 NH_4^+ -N去除率和剩余TP浓度设定指标的取值范围,确定最优 NH_4^+ -N去除率和剩余TP浓度的因素取值^[22]。

2.4.1 响应面实验结果分析

实验设计中各因素的取值见表2,实验设计结果见表3。

NH_4^+ -N去除率二次响应模型与剩余TP浓度二次响应模型的 F 值分别为18.70与811.36,对于二次响应模型,当 P 值 <0.05 时说明模型中该项是显

表 2 CCD 设计中各因素的取值

Table 2 Independent variables of the CCD design

因素	代码值				
	$-\alpha(-2)$	-1	0	1	$+\alpha(+2)$
	实际取值				
pH (A)	8.5	9	9.5	10	10.5
$n(\text{Mg}):n(\text{N})$ (B)	0.9:1	1:1	1.1:1	1.2:1	1.3:1
$n(\text{P}):n(\text{N})$ (C)	0.8:1	0.9:1	1:1	1.1:1	1.2:1
反应时间/min (D)	15	20	25	30	35

著的；当 P 值 >0.10 时，说明模型中该项是不显著的。本设计实验二次响应模型方差显示（表 4），两个模型 P 值均小于 0.000 1，说明两个模型均为显著。由 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率方差分析表（表 4）可以看出， B 、 C 、 D 、 AB 、 AC 、 BC 、 A^2 、 B^2 、 C^2 、 D^2 均为显著项。说明 B 、 C 、 D 这三项对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率线性作用显著； AB 、 AC 、 BC 这三项对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率交互作用显著； A^2 、 B^2 、 C^2 、 D^2 对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率二次曲面

效应显著。由剩余 TP 浓度响应模型（表 4）可以看出， B 、 C 、 BC 、 B^2 、 C^2 为显著项， B 、 C 两因素对剩余 TP 浓度线性作用显著， BC 项相互作用对剩余 TP 浓度影响显著， B^2 、 C^2 对剩余 TP 浓度二次曲面效应显著。而两模型失拟项 F 值分别为 2.85、3.14， P 值分别为 0.129 9 和 0.109 4，均大于 0.05，说明两模型失拟项不显著，模型拟合效果较好^[23]。两模型相关系数分别为 $R^2 = 0.945\ 8$ 、 $R^2 = 0.998\ 7$ ，显示出两模型均有较好的相关性。变异系数分别为 1.18% 及 9.60%，均小于 10%，表明两模型变异可能性较低。模型精密度，即有效信号与噪声比值，简称信噪比，当该值大于 4 时视为精密度合理^[24]。两模型精密度分别为 17.602、73.140，表明模型精密度合适，两模型可以用来预测设计区域 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率及剩余 TP 浓度。

根据 CCD 实验测量值，利用 Design-Expert 8.0.6

表 3 CCD 实验设计及结果

Table 3 Experimental design and results of CCD

实验	因素 A pH	因素 B $n(\text{Mg}):n(\text{N})$	因素 C $n(\text{P}):n(\text{N})$	因素 D 反应时间 /min	响应值 Y_1 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率 /%	响应值 Y_2 剩余 TP 浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
1	9.50	1.10	1.00	25.00	90.35	4.41
2	10.00	1.00	1.10	20.00	86.53	514.47
3	10.00	1.00	0.90	30.00	89.39	6.52
4	9.50	1.10	1.00	25.00	89.79	2.85
5	9.50	1.10	1.00	25.00	89.32	15.10
6	9.50	0.90	1.00	25.00	87.01	512.50
7	8.50	1.10	1.00	25.00	85.82	8.89
8	9.00	1.00	0.90	30.00	83.67	3.52
9	9.00	1.00	1.10	20.00	88.92	473.13
10	9.00	1.20	0.90	30.00	85.66	2.82
11	10.00	1.20	1.10	30.00	92.50	11.58
12	10.00	1.20	0.90	20.00	84.07	3.17
13	9.50	1.10	1.00	25.00	88.92	16.35
14	9.00	1.00	1.10	30.00	90.59	495.77
15	9.00	1.20	1.10	20.00	95.83	18.83
16	9.00	1.00	0.90	20.00	85.34	5.00
17	9.50	1.10	1.00	35.00	93.93	6.28
18	9.50	1.10	1.00	25.00	90.67	2.13
19	10.00	1.20	1.10	20.00	90.83	10.07
20	9.00	1.20	0.90	20.00	84.39	2.11
21	9.50	1.30	1.00	25.00	88.92	2.94
22	9.50	1.10	0.80	25.00	83.27	1.37
23	10.50	1.10	1.00	25.00	88.68	12.34
24	10.00	1.00	1.10	30.00	91.30	513.49
25	10.00	1.00	0.90	20.00	89.24	6.33
26	9.50	1.10	1.20	25.00	91.94	462.30
27	9.00	1.20	1.10	30.00	95.20	9.78
28	10.00	1.20	0.90	30.00	86.85	2.33
29	9.50	1.10	1.00	15.00	89.16	9.28
30	9.50	1.10	1.00	25.00	90.51	4.07

对NH₄⁺-N去除率及剩余 TP 浓度与各因素实际取值之间的关系进行回归拟合,得到回归方程:

$$Y_1 = -480.28 + 88.87A + 134.22B + 192.88C - 3.42D - 18.48AB - 24.84AC + 0.22AD + 148.07BC + 0.02BD + 0.62CD - 2.56A^2$$

$$-46.04B^2 - 54.99C^2 + 0.02D^2 \tag{2}$$

$$Y_2 = 73.30 - 46.38A - 2\,097.38B + 2\,606.67C + 3.92D - 87.21AB + 59.02AC - 0.32AD - 12\,097.77BC - 3.51BD + 1.94CD + 5.09A^2 + 6\,305.03B^2 + 5\,657.76C^2 + 0.02D^2 \tag{3}$$

表 4 NH₄⁺-N去除率及剩余 TP 浓度响应面二次模型方差分析¹⁾

Table 4 ANOVA for response surface quadratic models of ammonia nitrogen and phosphorus removal												
项目	平方和		自由度		均方		F 值		P 值		显著性	
	NH ₄ ⁺ -N	TP	NH ₄ ⁺ -N	TP	NH ₄ ⁺ -N	TP	NH ₄ ⁺ -N	TP	NH ₄ ⁺ -N	TP	NH ₄ ⁺ -N	TP
模型	288.90	1.146E+006	14	14	20.64	81 856.70	18.70	811.36	<0.000 1	<0.000 1	显著	显著
A	1.95	170.14	1	1	1.95	170.14	1.77	1.69	0.203 8	0.213 7		
B	8.34	3.692E+005	1	1	8.34	3.692E+005	7.56	3 659.34	0.014 9	<0.000 1	显著	显著
C	152.11	3.595E+005	1	1	152.11	3.595E+005	137.85	3 562.89	<0.000 1	<0.000 1	显著	显著
D	15.94	1.86	1	1	15.94	1.86	14.45	0.018	0.001 7	0.893 7	显著	
AB	13.67	304.25	1	1	13.67	304.25	12.38	3.02	0.003 1	0.102 9	显著	
AC	24.69	139.32	1	1	24.69	139.32	22.37	1.38	0.000 3	0.258 3	显著	
AD	4.78	10.48	1	1	4.78	10.48	4.33	0.10	0.055 0	0.751 6		
BC	35.08	2.342E+005	1	1	35.08	2.342E+005	31.79	2 321.07	<0.000 1	<0.000 1	显著	显著
BD	1.580E-003	49.17	1	1	1.580E-003	49.17	1.432E-003	0.49	0.970 3	0.495 8		
CD	1.52	15.08	1	1	1.52	15.08	1.38	0.15	0.259 1	0.704 5		
A ²	11.21	44.42	1	1	11.21	44.42	10.16	0.44	0.006 1	0.517 0	显著	
B ²	5.81	1.090E+005	1	1	5.81	1.090E+005	5.27	1 080.78	0.036 5	<0.000 1	显著	显著
C ²	8.29	87 799.40	1	1	8.29	87 799.40	7.52	870.26	0.015 1	<0.000 1	显著	显著
D ²	5.16	8.76	1	1	5.16	8.76	4.68	0.087	0.047 1	0.772 3	显著	
残差	16.55	1 513.33	15	15	1.10	100.89						
失拟项	14.08	1 305.29	10	10	1.41	130.53	2.85	3.14	0.1299	0.1094	不显著	不显著
纯误差	2.47	208.04	5	5	0.49	41.61						
总变异	305.45	1.148E+006	29	29								

1) NH₄⁺-N; 变异系数=1.18%; R²=0.945 8; 校正后 R²=0.895 2; 精密度=17.062; TP; 变异系数=9.60%; R²=0.998 7; 校正后 R²=0.997 5; 精密度=73.140

根据方差分析可知,NH₄⁺-N模型 AB 项、AC 项、BC 项与 TP 模型 BC 项为相互作用显著项,利用 Design-Exper 8.0.6 绘制相互作用显著项 3D 响应面图及等高线图. 图 12 为反应时间 30 min, n (P):

n(N)=1.1 时,pH 与 n (Mg): n (N) 相互作用下 NH₄⁺-N 的去除率情况. 从 3D 响应图可以看出,在两因素相互作用下,NH₄⁺-N 去除率随 n (Mg): n (N) 的增加而呈上升趋势,pH 处于低水平比处于高水平时

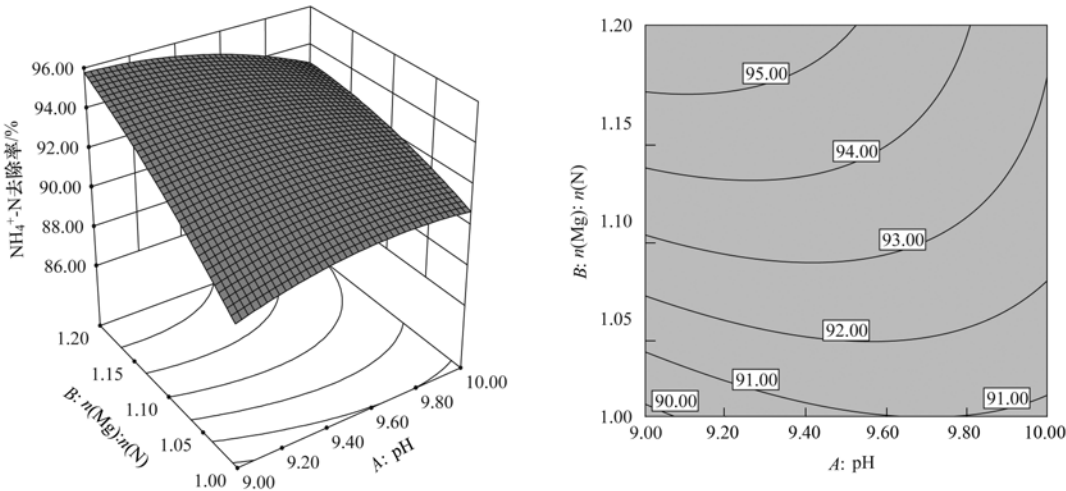


图 12 pH 与 n (Mg): n (N) 相互作用对NH₄⁺-N去除率的影响 3D 响应面图及等高线轮廓图

Fig. 12 Response surface and contour plots for NH₄⁺-N removal efficiency as a function of pH and n (Mg): n (N)

的 NH_4^+ -N去除率高; 当 $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 处于低水平时, NH_4^+ -N去除率随着 pH 的升高而升高, 反之, NH_4^+ -N去除率随着 pH 的升高而降低. 当 pH 处于低水平, $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 为高水平, 可得到较高的 NH_4^+ -N去除率.

图 13 为反应时间 30 min, $n(\text{Mg}):n(\text{N}) = 1.2$ 时, pH 与 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 相互作用下 NH_4^+ -N去除率的变化情况. 当 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 处于低水平时, NH_4^+ -N去除率随着 pH 的增加而增加, 反之, NH_4^+ -N去除率随着 pH 的增加而减少; 当 pH 不变, NH_4^+ -N去除率随 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 的增大而增大, pH 为低水平时的

NH_4^+ -N去除率大于 pH 为高水平时的 NH_4^+ -N去除率, 因此, pH 处于低水平, 而 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 处于高水平, 可得到较高的 NH_4^+ -N去除率.

固定反应时间为 30 min, pH 为 9, 考察 $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 与 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 相互作用时 NH_4^+ -N去除率变化趋势, 结果如图 14. 当 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 处于低水平时, NH_4^+ -N去除率随着 $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 的增加变化不大, 当 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 处于高水平时, NH_4^+ -N的去除率随 $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 的增加而增加; 当 $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 处于设计范围内, NH_4^+ -N去除率随 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 的增加而增加.

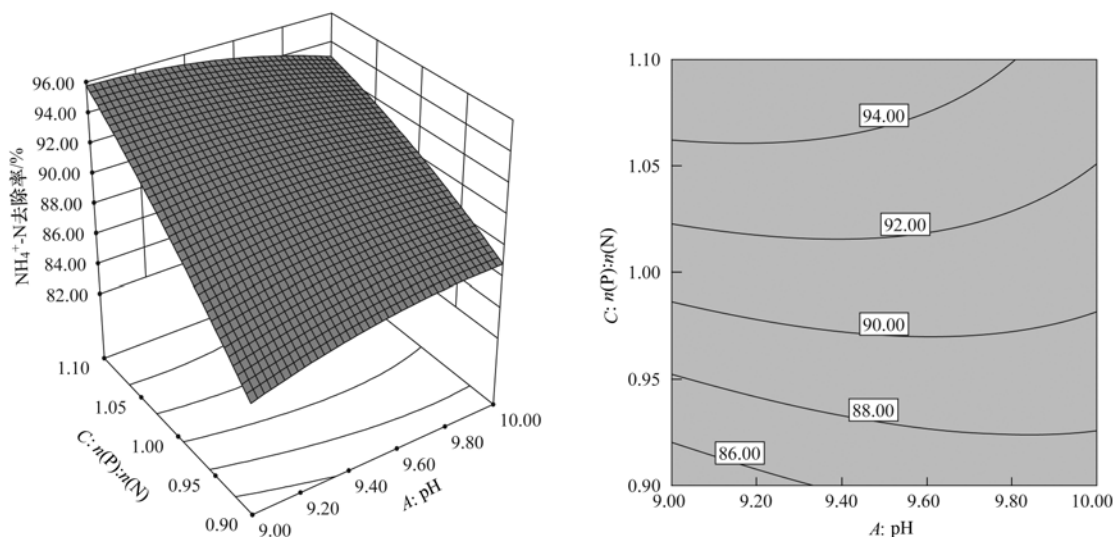


图 13 pH 与 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 相互作用对 NH_4^+ -N去除率的影响 3D 响应面图及等高线轮廓图

Fig. 13 Response surface and contour plots for NH_4^+ -N removal efficiency as a function of pH and $n(\text{P}):n(\text{N})$

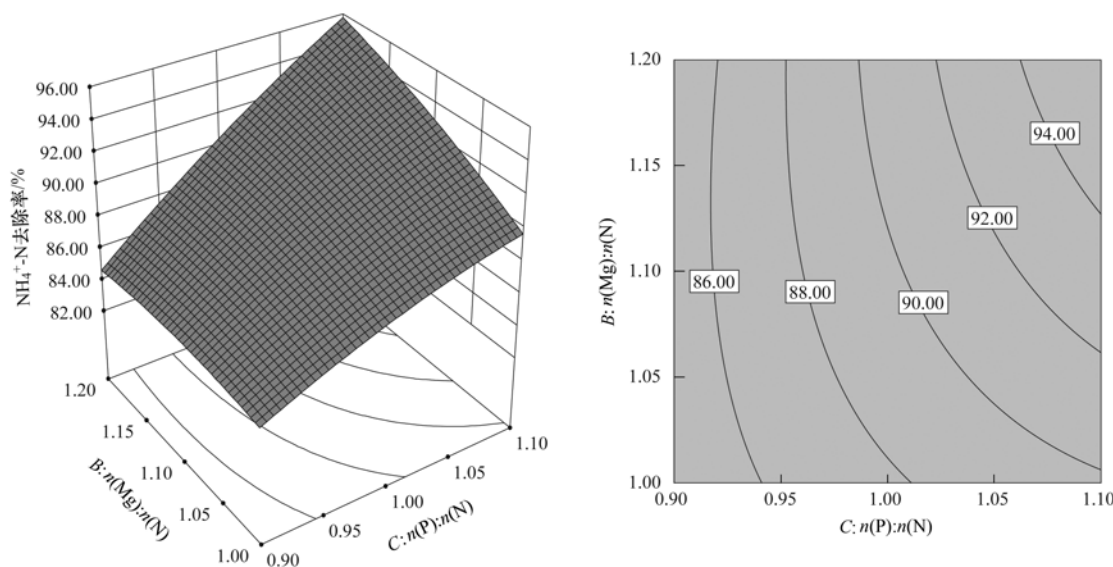


图 14 $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 与 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 相互作用对 NH_4^+ -N去除率的影响 3D 响应面图及等高线轮廓图

Fig. 14 Response surface and contour plots for NH_4^+ -N removal efficiency as a function of $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ and $n(\text{P}):n(\text{N})$

图 15 为 $\text{pH} = 9$, 反应时间取 30 min 时, $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 与 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 相互作用时剩余 TP 浓度变化情况, 从图中可以看出当 $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 处于高水平时, 剩余 TP 浓度几乎不变, 反之, 剩余 TP 浓度随 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 的增加呈直线上升趋势; 当 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 处于高水平时, 剩余 TP 浓度随着 $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 的增加而急剧下降, $n(\text{P}):n(\text{N})$ 的具体取值应当根据 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率变化情况而定. 当 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 处于高水平时 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率较高, $n(\text{P}):n(\text{N})$ 应取为高水平.

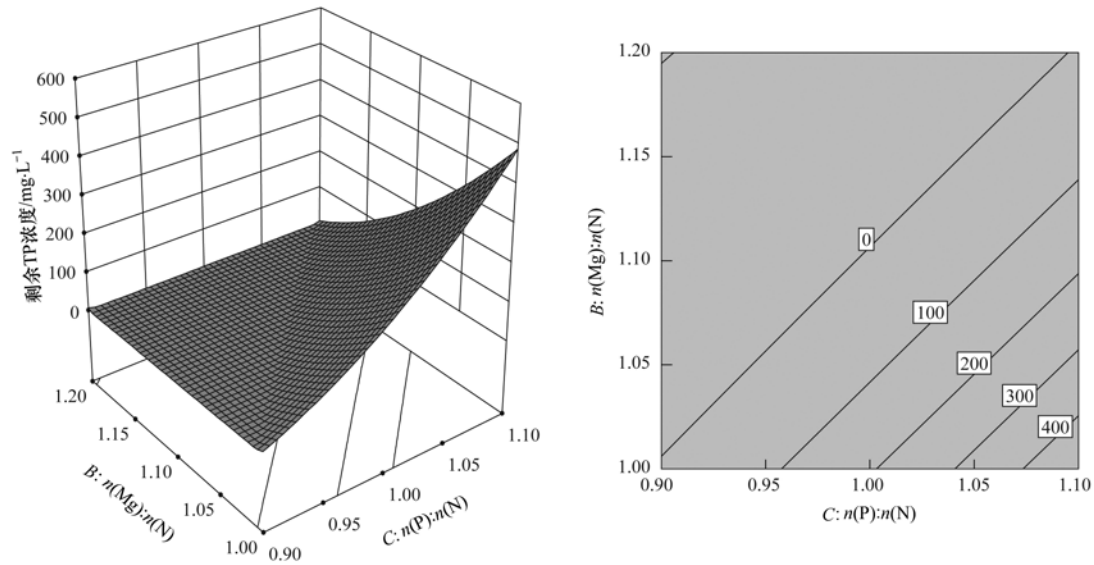


图 15 $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 与 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 相互作用对剩余 TP 浓度的影响 3D 响应面图及等高线轮廓图

Fig. 15 Response surface and contour plots for residual TP concentration as a function of $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ and $n(\text{P}):n(\text{N})$

因此, 当 pH 处于低水平, $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 与 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 均取高水平时, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率达到最大, 剩余 TP 浓度最低.

2.4.2 最优条件确定及其验证实验

图 16 为 pH 取值 9, 反应时间 30 min, 搅拌速率 $1\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 同时满足 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率 $> 95\%$ 、

剩余 TP 浓度 $< 5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 与 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 取值范围的等高线重叠图. 从图中可以看出, 满足条件的 $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 取值为 $1.19 \sim 1.20$, $n(\text{P}):n(\text{N})$ 为 $1.09 \sim 1.10$. 通过 Design-Expert 8.0.6 预测最优 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率与剩余 TP 浓度, 并与验证实验结果对比, 结果见表 5.

表 5 响应模型预测值与实际测量值验证实验

Table 5 Comparison and verification of predicted and observed values

反应条件				$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率/%			剩余 TP 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		
pH	$n(\text{Mg}):n(\text{N})$	$n(\text{P}):n(\text{N})$	反应时间/min	预测值	实际值	标准偏差	预测值	实测值	标准偏差
9.03	1.20:1	1.10:1	30.00	95.72	95.40	± 0.22	4.54	5.65	± 0.79
9.04	1.20:1	1.09:1	30.00	95.45	94.97	± 0.34	3.66	2.34	± 0.94
9.07	1.19:1	1.09:1	30.00	95.38	94.58	± 0.56	4.30	3.69	± 0.42

验证实验结果表明, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率实际值与预测值偏差值在 $0.22 \sim 0.56$ 之间, 剩余 TP 浓度实际值与预测值之间标准偏差在 $0.42 \sim 0.79$ 之间, 证明响应模型的预测性良好. 以 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率为主要考虑指标, 当 $\text{pH} = 9.03$, $n(\text{Mg}):n(\text{N}) = 1.2$ 与 $n(\text{P}):n(\text{N}) = 1.1$, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率达到最大值 95.40% , 即剩余 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度为 $146.71\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 剩余 TP 浓度为 $5.65\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 虽超过预测限值, 但预测误差较小, 因此选定 $\text{pH} = 9.03$, $n(\text{Mg}):n(\text{N}) = 1.2$ 与 $n(\text{P}):n(\text{N}) = 1.1$ 为最优反应条件.

$n(\text{N}) = 1.1$ 为最优反应条件.

2.4.3 沉淀物分析

验证实验反应结束后, 以 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤混合液, 得到反应沉淀物, 并以超纯水清洗、 40°C 干燥 $48\text{ h}^{[25]}$ 后, 利用扫描电子显微镜观察其形态、X 射线衍射仪分析其成分. 结果如图 17、图 18 所示, 沉淀物为斜方晶型, 晶体表面规则, 形态清晰; 沉淀物衍射图谱中衍射峰位置与标准物质的图谱基本吻合, 说明稀土废水在除钙后的 MAP 法沉淀物是较为

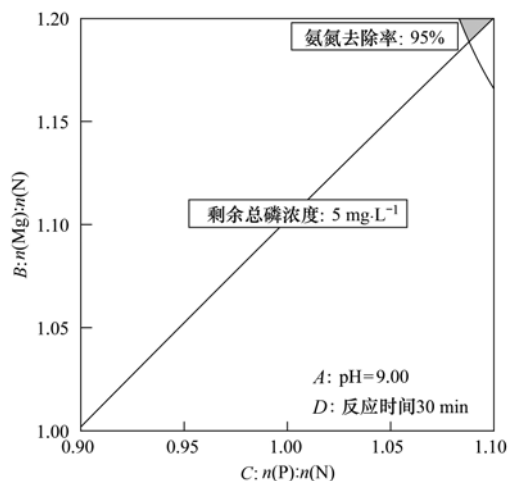


图 16 NH_4^+ -N 去除率及剩余 TP 浓度
二次响应模型等高线重叠图

Fig. 16 Overlay plot for NH_4^+ -N removal efficiency
and residual TP concentration

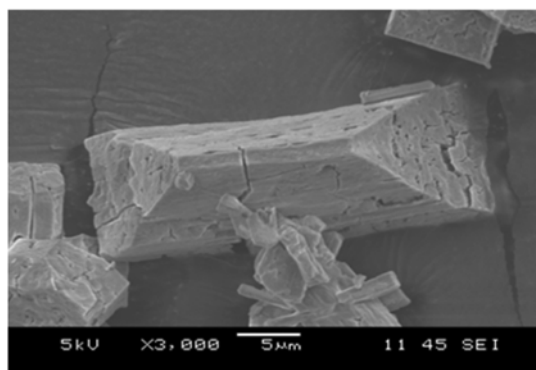


图 17 最优氨磷去除条件下沉淀物扫描电子显微镜图

Fig. 17 SEM picture of the precipitate formed under the optimal
conditions of ammonia nitrogen and phosphorus removal

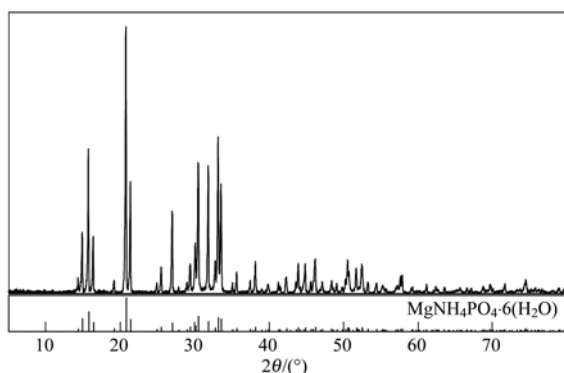


图 18 最优氨磷去除条件下沉淀物 X 射线衍射图

Fig. 18 XRD picture of the precipitate formed under the optimal
conditions of ammonia nitrogen and phosphorus removal

纯净的磷酸铵镁。

3 结论

(1) 废水中大量 Ca^{2+} 会严重影响 MAP 法的脱

氮效果, 因此采用 MAP 沉淀法脱氮前, 必须先对废水进行除钙处理, 除钙宜采用 CaCO_3 沉淀法, 优化除钙反应条件为: $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{CO}_3^{2-})=1:1.05$, 搅拌速率为 $1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 反应时间为 30 min, Ca^{2+} 去除率接近 100%, 所得沉淀产物为纯净的 CaCO_3 。

(2) MAP 实验条件: pH 为 9 ~ 10、 $n(\text{Mg}):n(\text{N})$ 为 1.1:1 ~ 1.2:1、 $n(\text{P}):n(\text{N})$ 为 1:1 ~ 1.1:1、反应时间为 20 ~ 30 min; 其设计 CCD 实验和 Design-Expert 8.0.6 软件分析显示, NH_4^+ -N 去除率和剩余 TP 浓度两个模型均有较好显著性, 能预测实验最优反应点, 其最优 MAP 沉淀法脱氮反应条件为: pH = 9.03, $n(\text{Mg}):n(\text{N})=1.20$, $n(\text{P}):n(\text{N})=1.10$, 反应时间 30 min, 搅拌速率 $1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。最优条件下的验证实验显示, NH_4^+ -N 去除率最大值为 95.4%, 即剩余 NH_4^+ -N 浓度为 $146.71 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 剩余 TP 浓度为 $5.65 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 沉淀产物为纯净的磷酸铵镁。响应模型预测值与验证实验实测值较为吻合, 二次响应模型适合优化实验参数, 预测响应结果。

参考文献:

- [1] Huang H M, Xiao X M, Yan B. Recycle use of magnesium ammonium phosphate to remove ammonium nitrogen from rare-earth wastewater [J]. Water Science & Technology, 2009, **59** (6): 1093-1099.
- [2] Li X Z, Zhao Q L, Hao X D. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation [J]. Waste Management, 1999, **19**(6): 409-415.
- [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] Milan Z, Sanchez E, Weiland P, et al. Ammonia removal from anaerobically treated piggery manure by ion exchange in columns packed with homoionic zeolite [J]. Chemical Engineering Journal, 1997, **66**(1): 65-71.
- [5] Wang C C, Hao X D, Guo G S, et al. Formation of pure struvite at neutral pH by electrochemical deposition [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **159**(1-3): 280-283.
- [6] Kim D, Ryu H D, Kim M S, et al. Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **146** (1-2): 81-85.
- [7] Di Iaconi C, Pagano M, Ramadori R, et al. Nitrogen recovery from a stabilized municipal landfill leachate [J]. Bioresource Technology, 2010, **101**(6): 1732-1736.
- [8] Chen T H, Huang X M, Pan M, et al. Treatment of coking wastewater by using manganese and magnesium ores [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **168**(2-3): 843-847.
- [9] Ryu H D, Kim D, Lee S I. Application of struvite precipitation in treating ammonium nitrogen from semiconductor wastewater

- [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **156**(1-3): 163-169.
- [10] Ryu H D, Lee S I. Application of struvite precipitation as a pretreatment in treating swine wastewater [J]. Process Biochemistry, 2010, **45**(4): 563-572.
- [11] Le Corre K S, Valsami-Jones E, Hobbs P, *et al.* Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, **283**(3-4): 514-522.
- [12] Hong F L, Peng J C, Lui W B. Optimization of the process variables for the synthesis of starch-based biodegradable resin using response surface methodology [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, **119**(3): 1797-1804.
- [13] Rodríguez-González V M, Femenia A, Minjares-Fuentes R, *et al.* Functional properties of pasteurized samples of *Aloe barbadensis* Miller: Optimization using response surface methodology[J]. Lwt-Food Science and Technology, 2012, **47**(2): 225-232.
- [14] Wang J P, Chen Y Z, Wang Y, *et al.* Optimization of the coagulation-flocculation process for pulp mill wastewater treatment using a combination of uniform design and response surface methodology[J]. Water Research, 2011, **45**(17): 5633-5640.
- [15] Bashir M J K, Aziz H A, Yusoff M S, *et al.* Application of response surface methodology (RSM) for optimization of ammoniacal nitrogen removal from semi-aerobic landfill leachate using ion exchange resin[J]. Desalination, 2010, **254**(1-3): 154-161.
- [16] Anupam K, Dutta S, Bhattacharjee C, *et al.* Adsorptive removal of chromium (VI) from aqueous solution over powdered activated carbon: Optimisation through response surface methodology[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **173**(1): 135-143.
- [17] Ohlinger K N, Young T M, Schroeder E D. Predicting struvite formation in digestion [J]. Water Research, 1998, **32**(12): 3607-3614.
- [18] Andrade A, Schuiling R D. The chemistry of struvite crystallization[J]. Mineralogical Journal, 2001, **23**(5-6): 37-46.
- [19] 李咏梅, 刘鸣燕, 袁志文. 鸟粪石结晶成粒技术研究进展[J]. 环境污染与防治, 2011, **33**(6): 71-75.
- [20] 郝晓地, 兰荔, 王崇臣, 等. MAP 沉淀法目标产物最优形成条件及分析方法[J]. 环境科学, 2009, **30**(4): 1120-1125.
- [21] Zhang T, Ding L L, Ren H Q. Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **166**(2-3): 911-915.
- [22] Wu Y Y, Zhou S Q, Qin F H, *et al.* Modeling physical and oxidative removal properties of Fenton process for treatment of landfill leachate using response surface methodology (RSM)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **180**(1-3): 456-465.
- [23] Vargas A M M, Martins A C, Almeida V C. Ternary adsorption of acid dyes onto activated carbon from flamboyant pods (*Delonix regia*): Analysis by derivative spectrophotometry and response surface methodology[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **195-196**: 173-179.
- [24] 方继前, 郭亚平, 谢练武, 等. 响应面法优化一株链霉菌对偶氮染料 AR30 的降解脱色条件[J]. 环境化学, 2012, **31**(10): 1604-1610.
- [25] Zhang C, Chen Y G. Simultaneous nitrogen and phosphorus recovery from sludge-fermentation liquid mixture and application of the fermentation liquid to enhance municipal wastewater biological nutrient removal [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(16): 6164-6170.

CONTENTS

Observation of Size Distribution of Atmospheric OC/EC in Tangshan, China	GUO Yu-hong, XIN Jin-yuan, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (2497)
Changing Characteristics of the Main Air Pollutants of the Dongling Mountain in Beijing	YU Yang-chun, HU Bo, WANG Yue-si (2505)
Characteristic Comparative Study of Particulate Matters in Beijing Before and During the Olympics	ZHANG Ju, OUYANG Zhi-yun, MIAO Hong, <i>et al.</i> (2512)
Characteristics and Impact Factors of O ₃ Concentrations in Mountain Background Region of East China	SU Bin-bin (2519)
Studies on the Size Distribution of Airborne Microbes at Home in Beijing	FANG Zhi-guo, SUN Ping, OUYANG Zhi-yun, <i>et al.</i> (2526)
Emission Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Residential Coal Combustion and Its Influence Factors	HAI Ting-ting, CHEN Ying-jun, WANG Yan, <i>et al.</i> (2533)
Experimental Research on Alcohols, Aldehydes, Aromatic Hydrocarbons and Olefins Emissions from Alcohols Fuelled Vehicles	ZHANG Fan, WANG Jian-hai, WANG Xiao-cheng, <i>et al.</i> (2539)
Combination Process of Microwave Desorption-Catalytic Combustion for Toluene Treatment	CAO Xiao-qiang, ZHANG Hao, HUANG Xue-min (2546)
Removal of BTEX by a Biotrickling Filter and Analysis of Corresponding Bacterial Communities	LI Jian-jun, LIAO Dong-qi, XU Mei-ying, <i>et al.</i> (2552)
Source Profile of Volatile Carbonyl Compounds in Wastewater Treatment Plant of an Oil Refinery	ZHOU Bo-yu, LIU Wang, WANG Bo-guang, <i>et al.</i> (2560)
Distribution and Air-Sea Fluxes of Methane in the Yellow Sea and the East China Sea in the Spring	CAO Xing-peng, ZHANG Gui-ling, MA Xiao, <i>et al.</i> (2565)
Study on Seasonal Characteristics of Thermal Stratification in Lacustrine Zone of Lake Qiandao	DONG Chun-ying, YU Zuo-ming, WU Zhi-xu, <i>et al.</i> (2574)
Effects of Land Use Structure on Water Quality in Xin'anjiang River	CAO Fang-fang, LI Xue, WANG Dong, <i>et al.</i> (2582)
Canonical Correspondence Analysis Between Phytoplankton Community and Environmental Factors in Macrophtic Lakes of the Middle and Lower Reaches of Yangtze River	MENG Rui, HE Lian-sheng, GUO Long-gen, <i>et al.</i> (2588)
Microbial Bioavailability of Dissolved Nucleic Acids Across the Estuarine Salinity Gradient	YANG Qing-qing, LI Peng-hui, HUANG Qing-hui (2597)
Elementary Quantitative Study on Factors of Phytoplankton Bloom	ZHANG Zhuo, SONG Zhi-yao, HUANG Chang-chun, <i>et al.</i> (2603)
Spatiotemporal Succession of Algae Functional Groups and the Influence of Environment Change in a Deep-water Reservoir	LU Jin-suo, HU Ya-pan (2611)
Hyperspectral Remote Sensing of Total Suspended Matter Concentrations in Lake Taihu Based on Water Optical Classification	ZHOU Xiao-yu, SUN De-yong, LI Yun-mei, <i>et al.</i> (2618)
Application of Subwet Model in the Design of Constructed Wetland	LI Hui-feng, HUANG Jin-hui, LIN Chao (2628)
Allelopathic Effect of <i>Nelumbo nucifera</i> Stem and Leaf Tissue Extract on the Growth of <i>Microcystis aeruginosa</i> and <i>Scenedesmus quadricauda</i>	HE Lian-sheng, MENG Fan-li, DIAO Xiao-jun, <i>et al.</i> (2637)
Influence of <i>Vallisneria spiralis</i> on the Physicochemical Properties of Black-odor Sediment in Urban Sluggish River	XU Kuan, LIU Bo, WANG Guo-xiang, <i>et al.</i> (2642)
Removal of Cr(VI) by Iron Filings with Microorganisms to Recover Iron Reactivity	TANG Jie, WANG Zhuo-xing, XU Xin-hua (2650)
Degradation of Phenol with a Fe/Cu-Catalytic Heterogeneous-Fenton Process	YANG Yue-zhu, LI Yu-ping, YANG Dao-wu, <i>et al.</i> (2658)
Effect of Different Forms of Inorganic Nitrogen on the Photodegradation of Antipyrine in Water	ZHAO Qian, CHEN Chao, FENG Li, <i>et al.</i> (2665)
Degradation Mechanisms of Dimethyl Phthalate in the UV-H ₂ O ₂ System	LIU Qing, CHEN Cheng, CHEN Hong-zhe, <i>et al.</i> (2670)
Adsorption of Cd ²⁺ Ions in Aqueous by Diamine-Modified Ordered Mesoporous SBA-15 Particles	ZHANG Meng, YANG Ya-ti, QIN Rui, <i>et al.</i> (2677)
Surface Organic Modification of Acid Vermiculite and Its Adsorption of Hydrophobic Micro Pollutants in Aqueous Solutions	JIANG Zheng-ming, YU Xu-biao, HU Yun, <i>et al.</i> (2686)
Preparation of Porous Ceramics Based on Waste Ceramics and Its Ni ²⁺ Adsorption Characteristics	ZHANG Yong-li, WANG Cheng-zhi, SHI Ce, <i>et al.</i> (2694)
Perchlorate Removal from Underground Water by Anaerobic Biological Reduction with Bark	WANG Rui, LIU Fei, CHEN Nan, <i>et al.</i> (2704)
Experimental Study on the Remediation of Chromium Contaminated Groundwater with PRB Media	ZHU Wen-hui, DONG Liang-fei, WANG Xing-run, <i>et al.</i> (2711)
Removal of Calcium and High-strength Ammonia Nitrogen from the Wastewater of Rare-earth Elements Hydrometallurgical Process by Chemical Precipitation	WANG Hao, CHENG Guan-wen, SONG Xiao-wei, <i>et al.</i> (2718)
Leaching Kinetics of Josephinite Tailings with Sulfuric Acid	CHEN An-an, ZHOU Shao-qi, HUANG Peng-fei (2729)
Effects of HRT on Fate of Typical Polycyclic Musk by A ² O Process	LIU Peng-cheng, HUANG Man-hong, CHEN Dong-hui, <i>et al.</i> (2735)
Kinetic Simulation of Enhanced Biological Phosphorus Removal with Fermentation Broth as Carbon Source	ZHANG Chao, CHEN Yin-guang (2741)
Effluent Carbon Source Improvement and Sludge Reduction by Hydrolysis Reactor with Enhanced Sludge Utilization	XIONG Ya, WANG Qiang, SONG Ying-hao, <i>et al.</i> (2748)
Optimization of Extracellular Polymeric Substance Extraction Method and Its Role in the Dewaterability of Sludge	ZHOU Jun, ZHOU Li-xiang, WONG Woo-chung (2752)
Effectiveness of Arsenite Adsorption by Ferric and Alum Water Treatment Residuals with Different Grain Sizes	LIN Lu, XU Jia-rui, WU Hao, <i>et al.</i> (2758)
Regional Differences and Development Tendency of Livestock Manure Pollution in China	QIU Huan-guang, LIAO Shao-pan, JING Yue, <i>et al.</i> (2766)
Quantitative Partitioning of Soil Selenium in the Selenium-Rich Area of Northern Zhejiang Plain	XU Ming-xing, PAN Wei-feng, CENG Jing, <i>et al.</i> (2775)
Effects of Land Use on Manganese Distribution and Fractions in Wetland Soil of Sanjiang Plain, Northeast China	ZHANG Zhong-sheng, LU Xian-guo, SONG Xiao-lin (2782)
Research on Vertical Distribution Pattern and Reserve of Organic Carbon in Paddy Field Soil of Qianguo, Jilin	TANG Jie, ZHANG Wen-hui, LI Zhao-yang, <i>et al.</i> (2788)
Soil Organic Carbon Sequestration Rate and Its Influencing Factors in Farmland of Guanzhong Plain; A Case Study in Wugong County, Shanxi Province	ZHANG Xiao-wei, XU Ming-xiang (2793)
Effects of Biological Regulated Measures on Active Organic Carbon and Erosion-Resistance in the Three Gorges Reservoir Region Soil	HUANG Ru, HUANG Lin, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (2800)
Quantifying Soil Autotrophic Microbes-Assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous ¹⁴ C Labeling	SHI Ran, CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, <i>et al.</i> (2809)
Analysis of Soil Respiration and Influence Factors in Wheat Farmland Under Conservation Tillage in Southwest Hilly Region	ZHANG Sai, ZHANG Xiao-yu, WANG Long-chang, <i>et al.</i> (2815)
Distribution Characteristics and Risk Evaluation of Organochlorine Pesticides in Soil from Relocation Areas of the Danjiangkou Reservoir	LI Zi-cheng, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2821)
Risk Assessment and Countermeasure of BTEX in Pesticide Factory	PANG Bo, WANG Tie-yu, DU Li-yu, <i>et al.</i> (2829)
Accumulation of S, Fe and Cd in Rhizosphere of Rice and Their Uptake in Rice with Different Water Managements	ZHANG Xue-xia, ZHANG Xiao-xia, ZHENG Yu-ji, <i>et al.</i> (2837)
Effects of Nitrate on Organic Removal and Microbial Community Structure in the Sediments	LIU Jin, DENG Dai-yong, SUN Guo-ping, <i>et al.</i> (2847)
Zero-Valent Iron-Enhanced Azoreduction by the <i>Shewanella decolorationis</i> S12	ZHOU Qing, CHEN Xing-juan, GUO Jun, <i>et al.</i> (2855)
Isolation, Identification of Two Aerobic Denitrifiers and Bioaugmentation for Enhancing Denitrification of Biofilm Under Oligotrophic Conditions	QUAN Xiang-chun, CEN Yan, QIAN Yin (2862)
Rapid Enrichment and Cultivation of Denitrifying Phosphate-Removal Bacteria and Its Identification by Fluorescence <i>in situ</i> Hybridization Technology	LIU Li, TANG Bing, HUANG Shao-song, <i>et al.</i> (2869)
Identification of a Denitrifying Polyphosphate-accumulating Organism (DPAO) and Study on Its Denitrifying Functional Genes	ZHANG Qian, WANG Hong-yu, SANG Wen-jiao, <i>et al.</i> (2876)
Isolation and Characterization of a Highly Efficient BBP-degrading Bacterium	CHEN Hu-xing, YANG Xue, ZHANG Kai, <i>et al.</i> (2882)
Degradation of Nicosulfuron by Combination Effects of Microorganisms and Chemical Hydrolysis	ZHANG Xiao-lin, LI Yong-mei, YUAN Zhi-wen (2889)
Isolation, Screening and Identification of Prometryne-Degrading Bacteria and Their Degrading Characteristics	ZHOU Ji-hai, SUN Xiang-wu, HU Feng, <i>et al.</i> (2894)
Preparation of PVA-SA-PHB-AC Composite Carrier and <i>m</i> -Cresol Biodegradation by Immobilized <i>Lysinibacillus cresolivorans</i>	LI Ting, REN Yuan, WEI Chao-hai (2899)
Extraction of Surface Active Substance and Analysis of Demulsifying Characteristics for the Demulsifying Strain <i>Alcaligenes</i> sp. S-XJ-1	HUANG Xiang-feng, ZHANG Shu-cong, PENG Kai-ming, <i>et al.</i> (2906)
Diversity of Culturable Filamentous Bacteria in the Activated Sludge from A ² O Wastewater Treatment Process	GAO Sha, JIN De-cai, ZHAO Zhi-rui, <i>et al.</i> (2912)
Composition and Transformation of Leachates During Municipal Solid Waste Composting	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (2918)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年7月15日 34卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 7 Jul. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行