

### 目录

- 一 为何要脱氮?
- 二 如何控制氮素污染?
- 三 含氮工业废水脱氮技术
- 四 案例分析: 焦化废水深度脱氮

### 1. 为何要脱氮?

#### 1.1 基本概念回顾

➤ 工业废水 (industrial wastewater)

是指各行业生产过程中所产生和排出的废水。它可分为生产污水(包括厂区生活污水)和生产废水两大类。

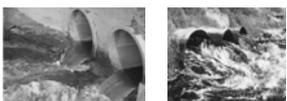
**生产污水:** 被有机或无机生产废料所污染的废水(包括温度过高而能够造成热污染的工业废水)。

**生产废水:** 是指在生产过程中形成的, 但未直接参与生产工艺、只起辅助作用, 未被污染物污染或污染很轻的, 有的只是温度稍上升(诸如冷却水等)。

### 1. 为何要脱氮?

#### 1.1 基本概念回顾

➤ 工业废水的分类



- 按工业废水中所含主要污染物的化学性质
  - 无机废水 (电镀、矿物加工等)
  - 有机废水 (食品、石油加工等)
- 按工业企业的产品和加工对象
  - 电镀废水、金属酸洗废水、食品加工废水、造纸废水、纺织印染废水、染料废水、制革废水、焦化废水、制药废水、农药废水等
- 按废水中所含污染物的主要成分
  - 含氟废水、含铬废水、含汞废水、含酚废水、含醛废水、含油废水、含有机磷废水和放射性废水等

### 1. 为何要脱氮?

#### 1.1 基本概念回顾

➤ 工业废水处理系统:

废水收集 → 废水处理 → 达标排放或回用

- 水量
- 水质
- 典型污染物
- 处理方法的选择

➔

物理法 (如筛滤和隔油)

化学法 (如氧化还原)

物理化学法 (如吹脱法)

生化法 (如厌氧、好氧)

### 1. 为何要脱氮?

#### 1.1 基本概念回顾

➤ 工业废水处理系统:

废水收集 → 废水处理 → 达标排放或回用

悬浮物

有机物

氮氮

卫生学

毒理学

➔

要满足什么标准?

- 排放标准 (GB、DB)
- 回用标准 (不断有新的要求)

## 1.为何要脱氮?

### 1.1 基本概念回顾

#### > 工业废水处理系统:

废水收集→废水处理→达标排放或回用



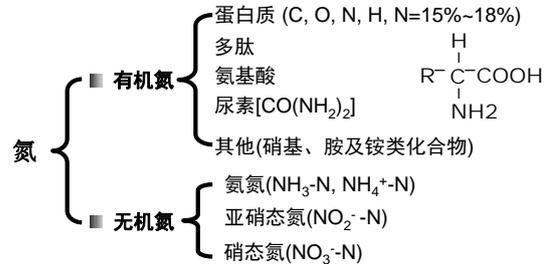
污泥→浓缩→脱水→最终处理或处置



## 1.为何要脱氮?

### 1.1 基本概念回顾

#### > 氮在工业废水中的存在形态



## 1.为何要脱氮?

### 1.1 基本概念回顾

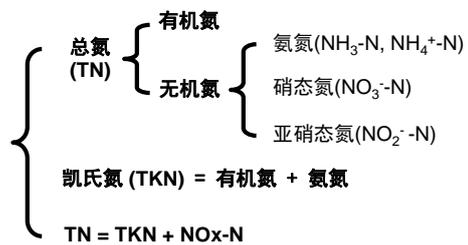
#### > 氮在工业废水中的存在形态-含氮有机物举例

有机物名称	沸点	水中溶解度(g/L)	COD(g/g)	BOD(g/g)	B/C	毒性(mg/L)
邻甲苯胺	200	15		0.24~1.43	+	16
邻硝基甲苯	225	0.65			+/-	18
邻硝基对甲基苯酚	125					4
邻硝基酚	215	2.1	1.54		+/-	0.9
环己胺	134				+	420
苯甲胺	185					440
苯甲腈	234					11
a-萘胺	300.8	1.7	1.283	0.89	0.694	81(N)

## 1.为何要脱氮?

### 1.1 基本概念回顾

#### > 关于氮的几个术语



## 1.为何要脱氮?

### 1.1 基本概念回顾

#### > 关于氮的几个术语

TN = TKN + NO<sub>x</sub>-N = 有机氮 + 氨氮 + 硝酸盐氮 + 亚硝酸盐氮

经测定, 某煤气精制厂废水处理调节池出水的的水质如下:  
 COD=896mg/L, BOD<sub>5</sub>=305mg/L, 氨氮=116mg/L,  
 TKN=175mg/L, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N=1.72mg/L, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N=0.24mg/L, 则  
 该废水的B/C=\_\_\_\_\_, 有机氮=\_\_\_\_\_mg/L。(请保留至小数点后两位)

(KEY: 0.34, 59)

## 1.为何要脱氮?

### 1.2 含氮工业废水

产生高浓度含氮工业废水的工厂可分为两种类型:

- 一是: 含氮产品的生产厂;
- 二是: 含氮产品的使用厂和加工厂;

> 各类工业废水中的氨氮情况, 见表1:

> 各类工业废水中的硝酸盐氮情况, 见表2:

> 各类工业废水中的有机氮情况, 见表3:

表1 各类工业废水中的氨氮情况 (mg/L)

废水名称	氨氮情况	废水名称	氨氮情况
焦化废水	5~7000	酒厂	114~380
无烟煤气化废水	5~1000	制革厂	83~159
褐煤气化废水	2500	浅黑色纸浆废水	391~450
玻璃制造	300~650	印刷电路板废水	300
氨和尿素生产厂	200~14000	铁-锰高炉废水	400~13900
氨和硝酸生产厂	130~1800	联碱法生产纯碱	1620
硝酸磷肥	625~880	家禽废水	440
某催化剂生产厂	5835~20839	胶合板废水	397~450
炼油酸性废水	135~6550	味精废水(稀)	250~7000
炼油厂含油废水	656~11800	味精废水(浓)	10000~17000
屠宰废水	23~100	发酵法赖氨酸生产厂	200(稀)
青霉素废水	180~475		18633(浓)
印染废水	100~250	芳香类化工厂	31~3280

表2 各类工业废水中的硝酸盐氮情况 (mg/L)

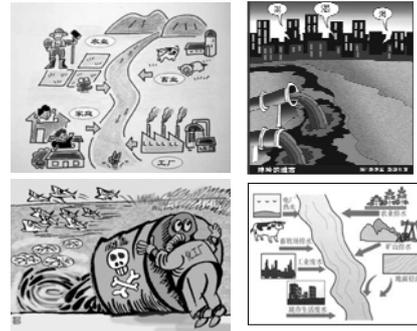
废水名称	硝酸盐氮	废水名称	硝酸盐氮
硝酸铵生产厂	500~6000	硝化甘油	167~12500
硝酸铵工艺冷凝液	15~542	TNT废水	53~213
氨及尿素生产厂	10~135	炸药制造	92~1150
氮肥厂废水	1000	制氮厂	73~564
硫酸铵生产厂	44	黄色炸药厂	540~2500
硝酸钙生产厂	15~180	化学药品生产厂	28~300
硝化纤维废水	320~565	硝酸钾生产厂	2640
废的金属除锈液	100000	胶合板厂	23~75
养鸡厂废水	2~300	电子元件厂	80~2000
猪场废水	600	核燃料生产	1000
牛奶场废水	0.02~3000	镀锌废水	10~120
爆炸雷管	13.4~30.4	硝酸磷肥	17.8~598

表3 各类工业废水中的有机氮情况 (mg/L)

来源	有机氮浓度 (mg/L)	来源	有机氮浓度 (mg/L)
粪肥	400~1000	纺织废水	8
		制药废水	500
糖厂	180	锅炉渣洗水	10~260

## 1. 为何要脱氮?

### 1.3 水体中氮素的来源



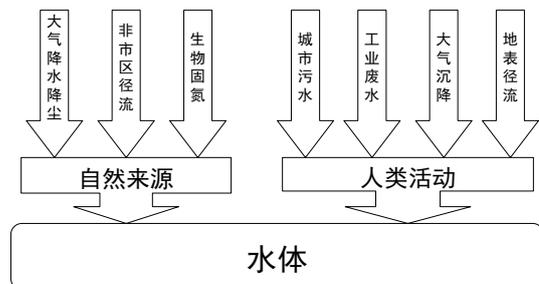
## 1. 为何要脱氮?

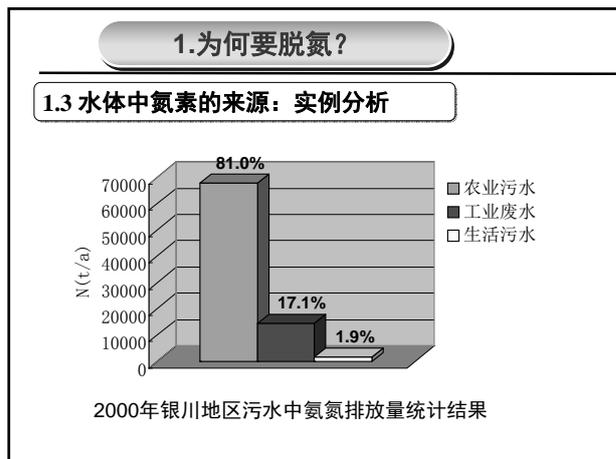
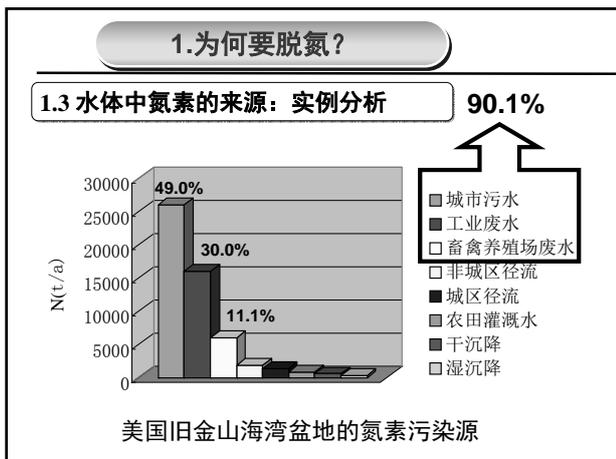
### 1.3 水体中氮素的来源

污染源	
<b>点源 (Point sources)</b>	<b>非点源, 面源 (Non-point sources)</b>
通过排放口集中排放污染物	主要通过径流过程
<b>点源污染 (Point source pollution)</b>	<b>非点源污染, 面源污染 (Non-point source pollution)</b>
城市污水 工业废水等	地表径流, 养鱼投饵 降尘, 降雨等

## 1. 为何要脱氮?

### 1.3 水体中氮素的来源





### 1.为何要脱氮?

#### 1.4 水体中氮素污染的危害

- 造成水体的富营养化 (eutrophication) 现象;

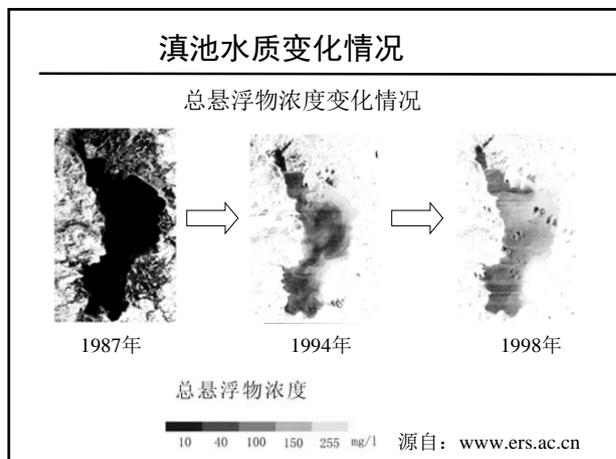
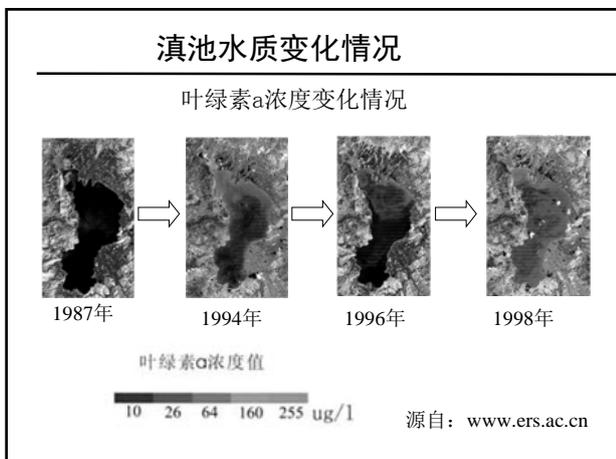
富营养化程度的判断标准：  
一般地说，总磷和无机氮分别超过0.02mg/L和0.3 mg/L就认为水体处于富营养化状态。

水生植物和藻类异常增殖 → **水华 赤潮**

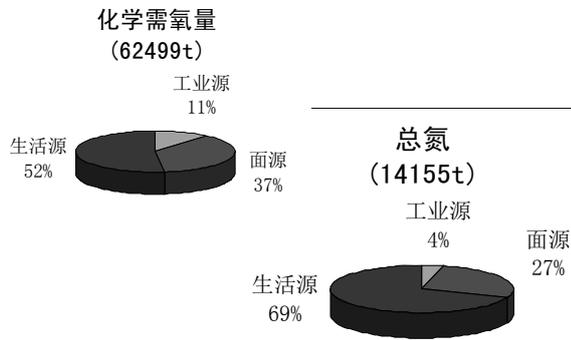
### 1.为何要脱氮?

#### 1.4 水体中氮素污染的危害

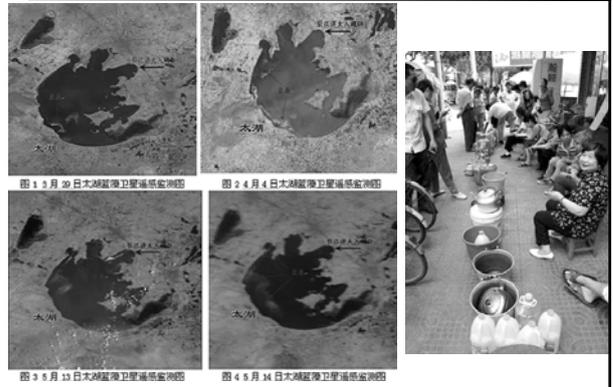
- 造成水体的富营养化 (eutrophication) 现象;



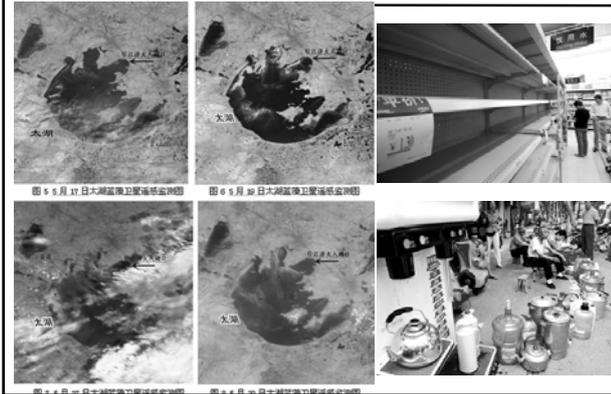
### 2000年滇池流域污染物产生量情况



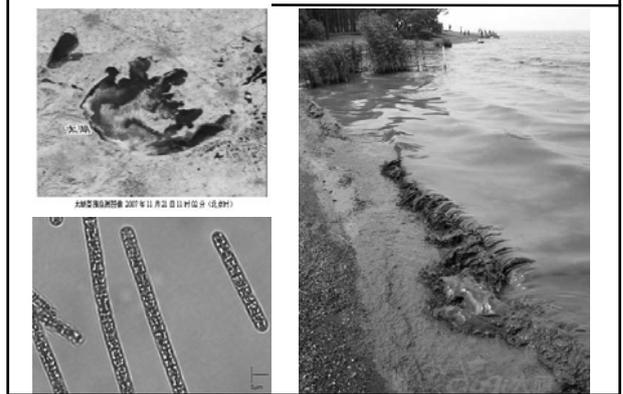
### 2007年太湖蓝藻大爆发



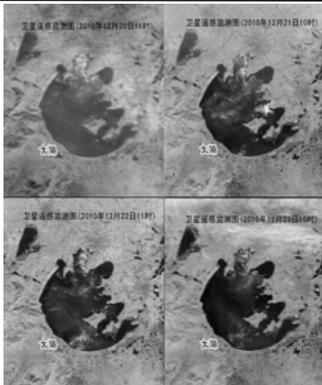
### 2007年太湖蓝藻大爆发



### 2007年太湖蓝藻大爆发

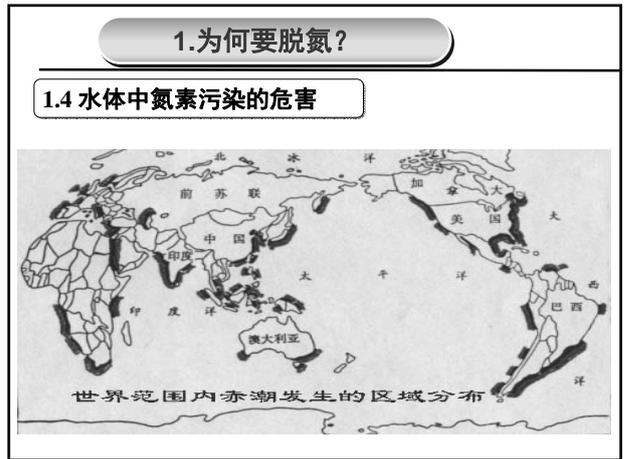
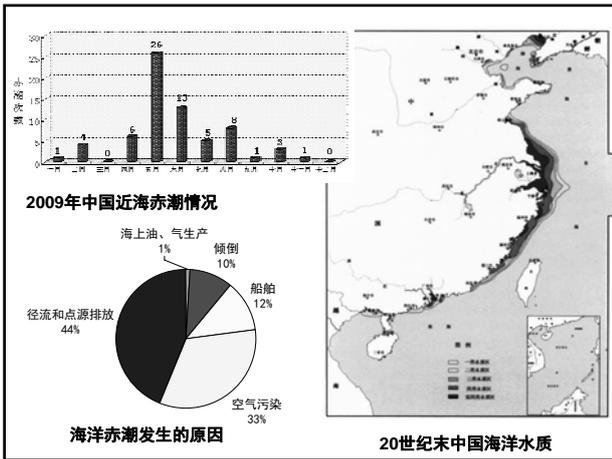
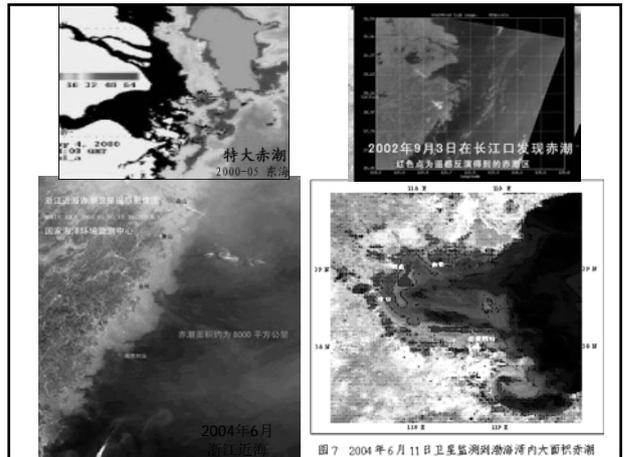
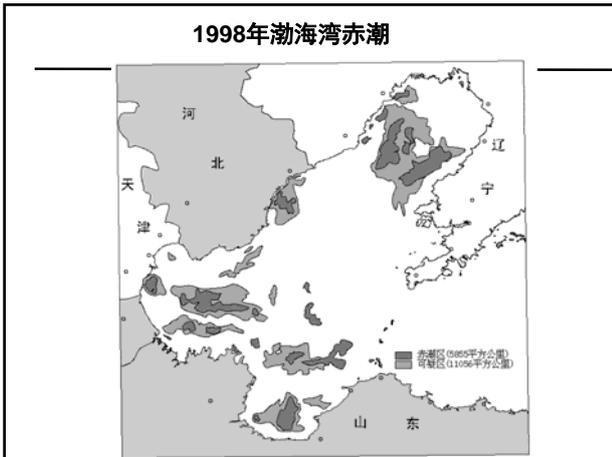


### 2010年太湖蓝藻大爆发



### 2007年7月11日, 武汉东湖: 富营养化严重





### 1. 为何要脱氮?

#### 1.4 水体中氮素污染的危害

- 造成水体的富营养化 (eutrophication) 现象;
- 增加了给水处理的成本; 例如: 加氯消毒  $8\sim 10\text{gCl}_2/\text{gNH}_3\text{-N}$
- 引起水体缺氧;

$$\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{能量}$$

**14gN    64gO<sub>2</sub>**  
 每氧化1gNH<sub>4</sub>-N为NO<sub>3</sub>-N, 共需要氧4.57g

### 1. 为何要脱氮?

#### 1.4 水体中氮素污染的危害

- 氨氮对水生生物有毒

$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$

**游离氨**  
**Free Ammonium**

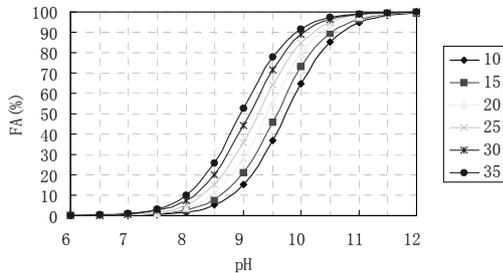
$$k_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

25°C时, 氨的离解常数为  $1.8 \times 10^{-5}$

### pH和温度对游离氨的影响

pH和温度的升高将增强氨氮的毒性？

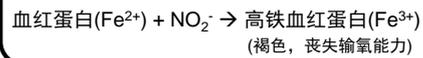
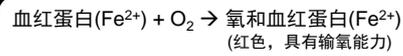
$$\alpha = \% \text{UnionizedNH}_3 = \frac{100}{1 + 10^{(0.09018 - \frac{2729.92}{T} - \text{pH})}}$$



### 1.4 水体中氮素污染的危害

硝酸盐影响人类健康

硝酸盐 (NO<sub>3</sub>-N) → 亚硝酸盐 (NO<sub>2</sub>-N) → 高铁血红蛋白症, 胃癌等



亚硝酸盐能与胺或酰胺反应生成亚硝胺或亚硝酰胺, 后两者都有致癌作用。

### 氨氮的浓度及其相应的毒理作用

氨氮浓度	毒理作用	资料来源
>1mg/L	水生生物血液结合氧的能力降低	乌锡康等
>3mg/L	1~4日内可致金鱼、鲮鱼死亡	乌锡康等
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N>10mg/L	会引起婴儿高铁血红蛋白症	孔繁翔等
NH <sub>3</sub> -N=50mg/L	为未驯化甲烷菌活性的50%IC值	Koster等
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N>400mg/L	严重抑制亚硝酸菌的生长繁殖	

### 1.为何要脱氮?

#### 1.5 排放标准不断提高

上海市地方标准《污水综合排放标准》(DB31/199—2009)

	特殊保护水域标准	一级标准	二级标准
TN	20	25	35
氨氮	8	10	15

辽宁省地方标准《污水综合排放标准》(DB21/1627—2008)

	直接排放	纳管标准
TN	15	50
氨氮	8 (10)	30

### 江苏省地方标准 DB32/1071-2007

#### 太湖地区重点工业行业主要水污染物排放限值

序号	工业行业	化学需氧量 (COD)	氨氮	总氮	总磷
1	纺织染整工业, mg/L	50	5	15	0.5
2	石油化工工业 (包括石油炼制), mg/L	60	5	15	0.5
	合成氨工业, mg/L	80	20	25	0.5
	其他排污单位, mg/L	80	5	15	0.5
3	商品浆造纸企业, mg/L	80	5	15	0.5
	废纸造纸企业, mg/L	100	5	15	0.5
4	钢铁工业, mg/L	80	5	15	0.5
5	电镀工业, mg/L	80	5	15	0.5
6	味精工业, mg/L	80	5	15	0.5
	啤酒工业, mg/L	80	5	15	0.5

### 1.为何要脱氮?

#### 小结

工业废水中含有各种形式的氮

过多的氮排放水体造成危害

排放标准不断提高

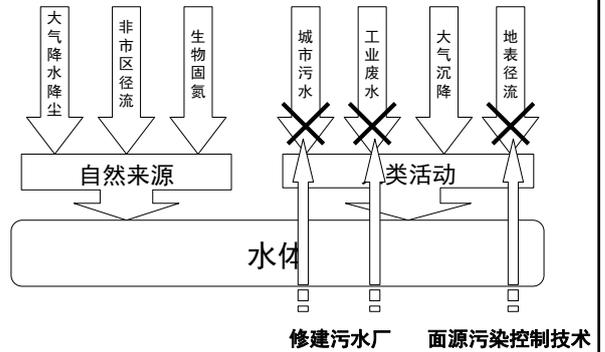
- 富营养化
- 增加给水成本
- 导致水体缺氧
- 游离氨有毒
- 硝酸盐对人有害

	氨氮	TN
辽宁省	8 (10)	15
太湖地区	5 (20)	15 (25)
上海	8-10-15	20-25-35

## 目录

- 一 为何要脱氮?
- 二 如何控制氮素污染?
- 三 含氮工业废水脱氮技术
- 四 案例分析: 焦化废水深度脱氮

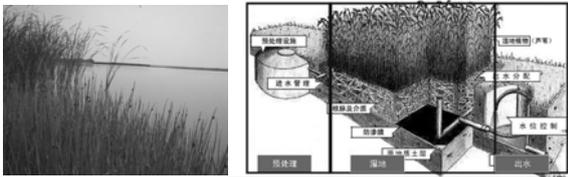
## 2. 如何控制氮素污染?



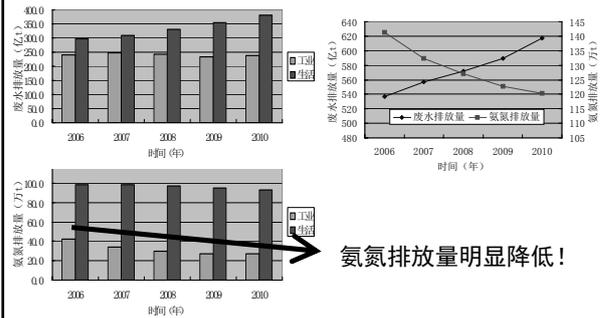
## 面源污染控制技术

科学管理: 系统制定耕作管理、养分管理、农药管理、灌溉管理、畜禽养殖管理的技术措施;  
 技术手段: 采取工程措施保障污染源头阻控、迁移途径阻断和末端处理的综合治理。

- 前置库技术
- 缓冲带和水陆交错带技术
- 水土保持技术
- 农业生态工程技术



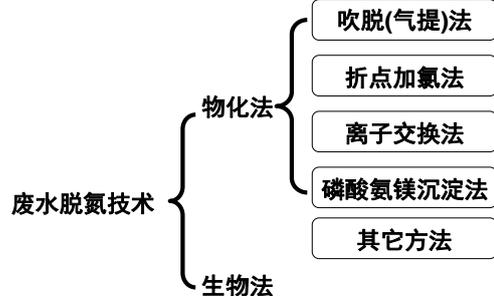
## 点源污染控制技术



## 目录

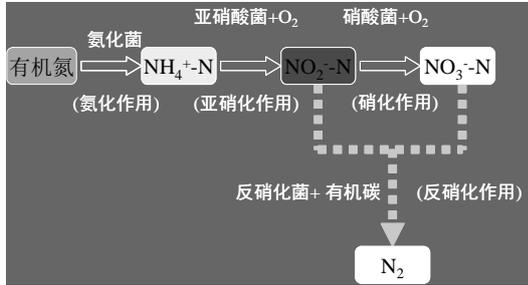
- 一 为何要脱氮?
- 二 如何控制氮素污染?
- 三 含氮工业废水脱氮技术
- 四 案例分析: 焦化废水深度脱氮

## 3. 含氮工业废水脱氮技术



### 3. 含氮工业废水脱氮技术

#### 3.1 生物法脱氮



### 3. 含氮工业废水脱氮技术

#### 3.1 生物法脱氮

##### ◆ 氨化作用(Ammonification)



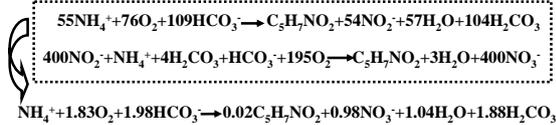
氨化作用无论在好氧还是厌氧，中性、酸性还是碱性环境中都能进行，只是作用的微生物种类不同、作用的强弱不一。

### 3. 含氮工业废水脱氮技术

#### 3.1 生物法脱氮

##### ◆ 硝化作用(Nitrification)

氨氮和亚硝酸盐氮的生物转化和细胞合成的反应式：



### 3. 含氮工业废水脱氮技术

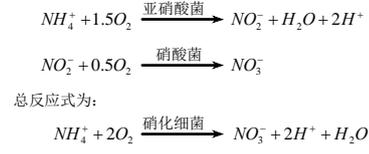
#### 3.1 生物法脱氮

##### ◆ 硝化作用(Nitrification)

氨氮和亚硝酸盐氮的生物转化和细胞合成的反应式：



如果不考虑硝化过程中硝化细菌的增殖，硝化过程的氧化反应式为：



#### 亚硝酸菌和硝酸菌

项目	亚硝酸菌	硝酸菌	异养菌
细胞形状	椭球或棒状	椭球或棒状	
细胞尺寸	1.0~1.5 μm	0.5~1.0 μm	
革兰氏染色	阴性	阴性	
世代周期(h)	8~36	12~59	2.31~8.69
自养性	专性	专性	异养
需氧性	严格好氧	严格好氧	
最大比生长速率 μ <sub>m</sub> (h <sup>-1</sup> )	0.04~0.08	0.02~0.06	0.08~0.3
产率系数Y (mg细胞/mg基质)	0.04~0.13	0.02~0.07	0.4~0.8
饱和常数K <sub>s</sub> (mg/L)	0.6~3.6	0.3~1.7	25~100

### 3. 含氮工业废水脱氮技术

#### 3.1 生物法脱氮

##### ◆ 硝化作用(Nitrification)



1. 每氧化1gNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N为NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N需要消耗碱度7.14g(以CaCO<sub>3</sub>计)(100/14=7.14)

注：每氧化14gNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N为NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N，产生2molH<sup>+</sup>，需要1mol的CaCO<sub>3</sub>(分子量为100)来中和。

2. 不计细菌增值，每氧化1gNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N为NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N，共需氧**4.57g**。

》碱度是指水中能够接受H<sup>+</sup>离子的物质含量，即CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>及弱酸盐类的总和。

### 3. 含氮工业废水脱氮技术

#### 3.1 生物法脱氮

##### ◆ 硝化作用(Nitrification)



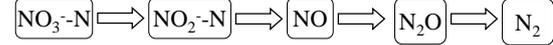
### 3. 含氮工业废水脱氮技术

#### 3.1 生物法脱氮

##### ◆ 氨化作用(Ammonification)

##### ◆ 硝化作用(Nitrification)

##### ◆ 反硝化作用(Denitrification)



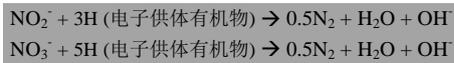
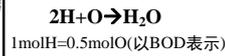
- 反硝化细菌大量存在于污水处理系统中。
- 反硝化细菌是兼性细菌

通常反硝化菌群优先选择分子氧而不是硝酸盐为电子受体，但如果无分子态氧存在，则利用硝酸盐进行无氧呼吸。

### 3. 含氮工业废水脱氮技术

#### 3.1 生物法脱氮

生物反硝化的总反应式如下：



- 由第一式计算，转化1g NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N为N<sub>2</sub>时，需要有机物(以BOD表示)1.71g [3×16/(2×14)=1.71]。
- 由第二式计算，转化1g NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N为N<sub>2</sub>时，需要有机物(以BOD表示)2.86g [5×16/(2×14)=2.86]。
- 还原1gNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N或NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N均可产生3.57g碱度(以CaCO<sub>3</sub>计)(50/14)，硝化过程中消耗的碱度有近50%得到回收。

#### ◆ 有硝化功能的活性污泥法

由于硝化反应释能少，为了合成细胞物质，细菌不得不大量氧化氨，试验测得的异化反应消耗的N与同化合成的N之比约为460:1。正是由于这个原因，硝化菌的增殖与其它细菌相比是非常缓慢的，需要较长的污泥龄。



好氧微生物每氧化分解1mol 葡萄糖分子可生成38molATP，共有38×31.4=1193kJ的能量转变为ATP。好氧微生物能量的利用率为：1193/2876=41.5%

#### ◆ 有硝化功能的活性污泥法

硝化过程一般出现在泥龄较长的活性污泥系统中，硝酸盐是这类活性污泥系统出水中的主要形式。

曝气池类型	BOD污泥负荷 (kgBOD <sub>5</sub> /kgMLSS·d)	污泥龄(d)	污泥浓度(mg/L)		污泥回流比 (%)	曝气时间 (d)
			MLSS	MLSS		
符号	N <sub>g</sub>	t <sub>d</sub>			R	t
传统推流式	0.2~0.4	5~15	1500~3000	1200~2400	0.25~0.50	4~8
阶段曝气式	0.2~0.4	5~15	2000~3500	1600~2800	0.25~0.75	3~5
吸附-再生式	0.2~0.6	5~15	吸附池1000~3000 再生池4000~10000	吸附池800~2400 再生池3200~8000	0.25~1.0	吸附池0.5~1.0 再生池3~6.0
延时曝气式	0.05~0.15	20~30	3000~6000	2400~4800	0.75~1.50	20~36~48
传统完全混合式	0.2~0.6	5~15	3000~6000	2400~4800	0.25~1.0	—

#### ◆ 有硝化功能的活性污泥法

##### 硝化反应动力学

生物硝化反应的动力学模型可用Monod公式表示：

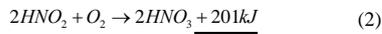
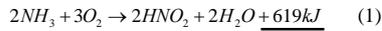
$$\mu_n = \mu_{nm} \frac{N_a}{K_n + N_a}$$

式中：μ<sub>n</sub>——硝化菌比生长速率，d<sup>-1</sup>；  
μ<sub>nm</sub>——硝化菌最大比生长速率，d<sup>-1</sup>；  
N<sub>a</sub>——氨氮的浓度，g / m<sup>3</sup>；  
K<sub>n</sub>——硝化作用中半速率常数，g / m<sup>3</sup>；

20℃时：  
μ<sub>nm</sub> = 0.25~0.77d<sup>-1</sup>；  
K<sub>n</sub> = 0.5~2.0g / m<sup>3</sup>；

为何N<sub>a</sub>是氨氮的浓度，而不是亚硝酸盐的浓度？

❖有硝化功能的活性污泥法



由于NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N氧化为NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N时产生的能量，大约为NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N氧化为NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N时所产生能量的4~5倍。因此要想获得相同的能量，所氧化的NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N也必须相当于氧化NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的4~5倍。所以，在稳态条件下，生物处理系统内不会产生NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N的积累。由于亚硝化反应和硝化反应Monod方程中的饱和常数K<sub>N</sub>都小于1mg/L(温度<20℃)，所以硝化反应中的速度限制步骤是亚硝化菌将NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N氧化为NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N的过程。

❖有硝化功能的活性污泥法

硝化反应动力学  $\mu_n = \mu_{nm} \frac{N_a}{K_n + N_a}$

环境因素对动力学的影响

(1) 温度:

1970s, Downing提出:

$$\mu_{nm(T)} = 0.47e^{0.098(T-15)} \quad K_{n(T)} = 10^{0.051 \times T - 1.158}$$

0.47—15℃时，亚硝酸菌最大比生长速率 (d<sup>-1</sup>)

❖有硝化功能的活性污泥法

硝化反应动力学  $\mu_n = \mu_{nm} \frac{N_a}{K_n + N_a}$

环境因素对动力学的影响

(1) 温度:

(2) pH:

1970s, Downing提出, 当pH值小于7.2时:

$$\mu_n = (\mu_n)_{max} [1 - 0.833(7.2 - pH)]$$

❖有硝化功能的活性污泥法

环境因素对动力学的影响

(1) 温度: (2) pH:

(3) DO:

大多数研究者认为, 利用Monod关系式能够充分表达氧对硝化率的影响

$$\mu_n = (\mu_n)_{max} \frac{S_o}{K_o + S_o} \quad \begin{matrix} S_o - DO \text{ (mg/L)} \\ K_o - \text{氧的半速常数 (mg/L)} \end{matrix}$$

K<sub>o</sub>=0.25~2.46mg/L, 美国EPA建议取1.3mg/L。

❖有硝化功能的活性污泥法

硝化反应动力学  $\mu_n = \mu_{nm} \frac{N_a}{K_n + N_a}$

pH>=7.2时:

$$\mu_n = 0.47e^{0.098(T-15)} \times \left( \frac{N_a}{10^{0.051(T-1.158)} + N_a} \right) \times \left( \frac{S_o}{K_o + S_o} \right)$$

pH<7.2时:

$$\mu_n = 0.47e^{0.098(T-15)} \times \left( \frac{N_a}{10^{0.051(T-1.158)} + N_a} \right) \times \left( \frac{S_o}{K_o + S_o} \right) \times [1 - 0.833(7.2 - pH)]$$

❖有硝化功能的活性污泥法

$$\left( \frac{dX}{dt} \right)_g = Y \left( \frac{dS}{dt} \right)_u - K_d X \quad \text{微生物增长基本方程}$$

$$\frac{(dX/dt)_g}{X} = Y \frac{(dS/dt)_u}{X} - K_d$$

$$\frac{(dX/dt)_g}{X} = \mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} \quad \frac{1}{\theta_c} = Y \frac{(dS/dt)_u}{X} - K_d$$

$$\mu = \frac{1}{\theta_c} \quad \Rightarrow \quad \theta_c = \frac{1}{\mu}$$

### ❖ 有硝化功能的活性污泥法

硝化反应动力学

$$\mu_n = \mu_{nm} \frac{N_a}{K_n + N_a} \quad \theta_c = \frac{1}{\mu}$$

异养菌的细胞产量要比硝化菌高得多。这样，如果异养菌的生长率 ( $\mu_h$ ) 比硝化菌的生长率 ( $\mu_n$ ) 高得多的话，硝化菌就会从系统中冲洗出去。因此，要想维持一个硝化系统，就必须使：

$$\mu_n \geq \mu_h$$

有硝化功能的活性污泥法，设计污泥停留时间：

$$\theta_c^d \geq \theta_c^m = \frac{1}{\mu_n} \quad \theta_c^d \text{—设计污泥停留时间 (d)}$$

$\theta_c^m$ —在设计环境条件下硝化所需最小污泥停留时间 (d)

### ❖ 有硝化功能的活性污泥法

有硝化功能的活性污泥法，设计污泥停留时间：

$$\theta_c^d \geq \theta_c^m = \frac{1}{\mu_n} \quad \theta_c^d \text{—到底如何取值?}$$

劳伦斯-麦卡蒂 (Lawrence-Mc Carty) 在硝化系统的设计中使用了安全系数 (S.F.) 这个概念，安全系数的确定方法是：

$$S.F. = \frac{\theta_c^d}{\theta_c^m} \quad \text{安全系数 (S.F.) 一般取 1.5~3}$$

$$\theta_c^d = (2 \sim 3) \theta_c^m = (2 \sim 3) \frac{1}{\mu_n}$$

### ❖ 有硝化功能的活性污泥法

#### 硝化反应动力学应用实例

[例题1]

设计每天能处理3785m<sup>3</sup>污水的氧化沟，污水水质如下：

BOD<sub>5</sub> = 160mg / L, TSS = 200 mg / L, TKN = 30mg/L,  
 碱度 = 350 mg / L (以CaCO<sub>3</sub>计), 最低温度 = 14°C

要求出水水质

BOD<sub>5</sub> = 20mg / L, TSS = 20mg / L, NH<sub>3</sub>-N = 8mg/L;

[例题1]

在进行这一设计时，要作某些假设：

- (1) 忽略用于合成的那一部分总氮，假设去除的总氮都被氧化。
- (2) 假设安全系数为3.0，以应付高峰流量。
- (3) 假设氧化沟中的溶解氧为2.0mg/L。

第一步：

首先要检查是否存在着足以维持pH值的碱度。

假设全部进水的总氮 (TKN) 都被氧化，则所需碱度为：

所需碱度 = 30mg (TKN) / L × 7.14 = 214mg/L (CaCO<sub>3</sub>)

残余碱度 = 350mg / L - 214mg / L = 136mg / L (CaCO<sub>3</sub>)

一般地，残余碱度在100mg/L (以CaCO<sub>3</sub>计) 时，可使pH维持在7.2以上。

[例题1]

第二步：

计算14°C、D<sub>0</sub> = 2.0mg/L，且pH > 7.2时的亚硝化单胞菌的  $\mu_n$ ：

$$\mu_n = 0.47e^{0.098(7-15)} \times \left( \frac{N_a}{10^{0.0517-1.158} + N_a} \right) \times \left( \frac{S_o}{K_o + S_o} \right)$$

假定好氧区(池)混合液进入二次沉淀池后不发生硝化反应，则好氧区(池)氨氮浓度与二次沉淀池出水氨氮浓度相等。

根据出水水质要求Na = 8.0mg/L，取K<sub>0</sub> = 1.3

$$\mu_n = 0.47e^{0.098(14-15)} \times \left( \frac{8}{10^{0.0517+14-1.158} + 8} \right) \times \left( \frac{2}{1.3+2} \right) = 0.247$$

[例题1]

第三步：

计算设计污泥龄：

$$\theta_c^m = \frac{1}{\mu_n} = \frac{1}{0.247} = 4.05(d) \quad \text{安全系数为 3.0}$$

$$\theta_c^d = 3\theta_c^m = 3 \times 4.05 = 12.2(d)$$

第四步：

计算曝气池体积V：

$$V = \frac{QY\theta_c(S_o - S_e)}{X_r(1 + K_d\theta_c)}$$

### ❖有硝化功能的活性污泥法

#### 影响硝化反应的环境因素

##### (1) 温度

在5~35℃范围内，随着温度的升高，硝化反应速率增加。温度低于15℃即发现硝化速度急剧下降。低温运行时，延长泥龄，并将好氧池的DO维持在4.0mg/L，系统也可达到较好的硝化效果。

##### (2) DO

一般建议硝化反应中DO浓度大于2mg/L。

#### 影响硝化反应的环境因素

##### (3) pH

在pH值 7.0~8.0范围内，pH值变化对活性污泥硝化速率的影响甚少。当pH值降到5.0~5.5时，硝化反应几乎停止。生物脱氮的硝化阶段，通常控制pH值为7.2~8.0。

##### (4) C/N

研究表明，有机物对于硝化菌的影响并非是具有毒害作用，更为可能的是有机物的存在刺激了异养菌迅速生长，从而与硝化菌争夺DO、氨氮和微量营养物质，使得硝化菌群生长受到限制，而有机物本身并不直接影响硝化菌的生长和硝化作用

一般认为处理系统的BOD负荷小于0.15gBOD<sub>5</sub>/gMLSS·d时，处理系统的硝化反应才能正常进行。

#### 影响硝化反应的环境因素

硝化段中含碳有机基质浓度与总氮(TKN)的比例将直接影响活性污泥中硝化菌所占的比例。

BOD<sub>5</sub>/TKN与活性污泥中硝化细菌含量的关系

BOD <sub>5</sub> /TKN	活性污泥中硝化细菌所占比例(%)	BOD <sub>5</sub> /TKN	活性污泥中硝化细菌所占比例(%)
0.5	35	5	5.4
1	21	6	4.3
2	12	7	3.7
3	8.6	8	3.3
4	6.4	9	2.9

摘自马文涛、杨柳燕,环境微生物工程.南京大学出版社,1998年

#### 影响硝化反应的环境因素

##### (5) 污泥龄

理论上，污泥龄大于3d就可获得满意的硝化效果，但实际脱氮系统所需的污泥龄通常要有10~25d，脱氮率才不受污泥龄的影响。

##### (6) 有毒物质

重金属、酚、硫脲及其衍生物、高浓度的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、高浓度的NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N。

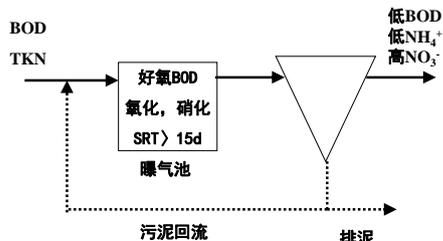
一般NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N ≤ 200mg/L，最高≤ 400 mg/L；

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N ≤ 100mg/L；

丙烯基硫脲可以抑制抑制亚硝化菌活性。抑制浓度5mg/L

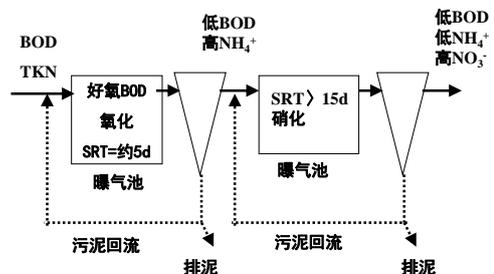
重金属离子对亚硝酸菌的毒性影响程度为：  
Mn<sup>2+</sup> > Cr<sup>6+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup>      重金属捕集剂或硫化钠

### ❖有硝化功能的活性污泥法



单污泥系统

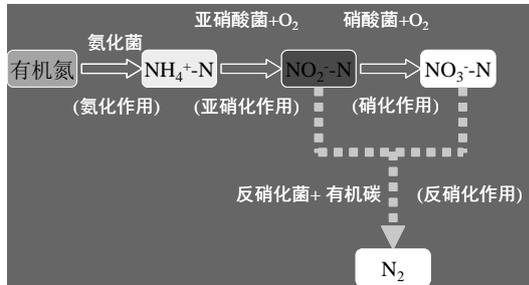
### ❖有硝化功能的活性污泥法



双污泥系统

### ❖ 生物脱氮工艺

#### ——生物脱氮工艺 传统生物脱氮工艺（全程生物脱氮工艺）



### 影响生物反硝化的环境因素

#### BNR工艺 ——生物脱氮工艺

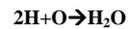
环境因素	微生物对生化环境的要求	工程参数
温度	20~35℃	15~35℃
溶解氧	<0.2mg/L	<0.5mg/L
pH	7.0~8.5	7.3~8.5 <7.3产生 $\text{N}_2\text{O}$
C/N	BOD/TN>3~5 BOD/TKN>4~6 COD/TKN>7~9	BOD/TKN>4
有毒物质	Ni<0.5mg/L $\text{NO}_2^--\text{N} \leq 30\text{mg/L}$	

#### BNR工艺 ——生物脱氮工艺

碳源不足时应补充，甲醇和乙酸盐是被广泛应用的外加碳源。

#### 生物脱氮效率与进水C/N之间的关系

脱氮效率	COD/TKN	BOD <sub>5</sub> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	BOD <sub>5</sub> /TKN
差	<5	<4	<2.5
中等	5~7	4~6	2.5~3.5
好	7~9	6~8	3.5~5
优	>9	>8	>5



1molH=0.5molO(以BOD表示)

#### BNR工艺 ——生物脱氮工艺

生物反硝化的总反应式如下：



□由第一式计算，转化1g  $\text{NO}_2^--\text{N}$ 为 $\text{N}_2$ 时，需要有机物(以BOD表示)1.71g [ $3 \times 16 / (2 \times 14) = 1.71$ ]。

□由第二式计算，转化1g  $\text{NO}_3^--\text{N}$ 为 $\text{N}_2$ 时，需要有机物(以BOD表示)2.86g [ $5 \times 16 / (2 \times 14) = 2.86$ ]

#### BNR工艺 ——生物脱氮工艺

反硝化过程中需要的有机物总量可按下式估算：

$$C = 2.86[\text{NO}_3^--\text{N}] + 1.71[\text{NO}_2^--\text{N}] + \text{DO}$$

式中：C ——反硝化需要的有机物总量，按BOD<sub>5</sub>计(mg/L)；

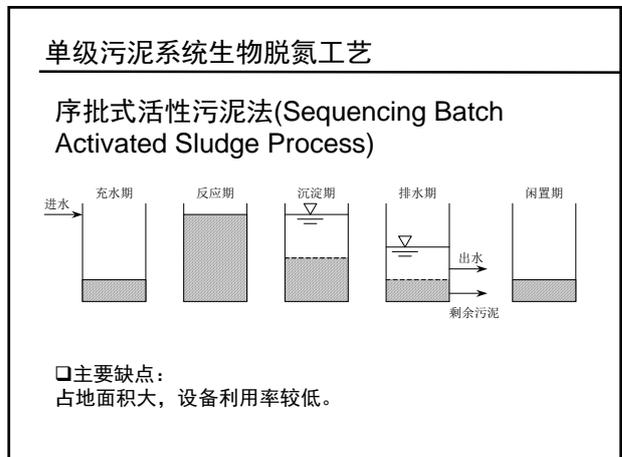
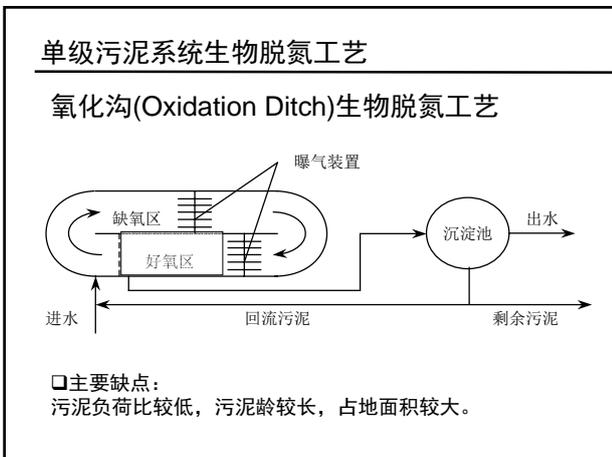
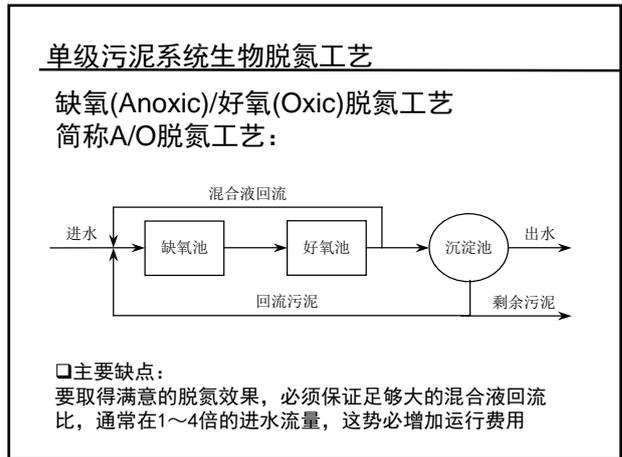
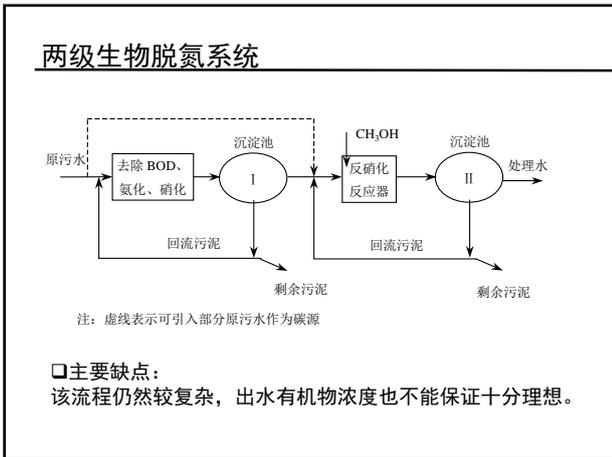
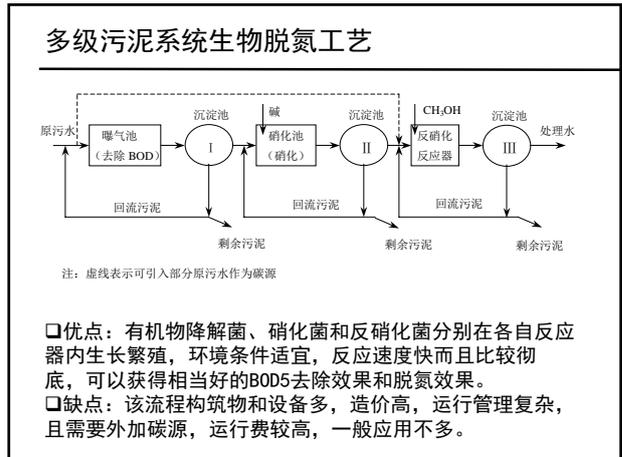
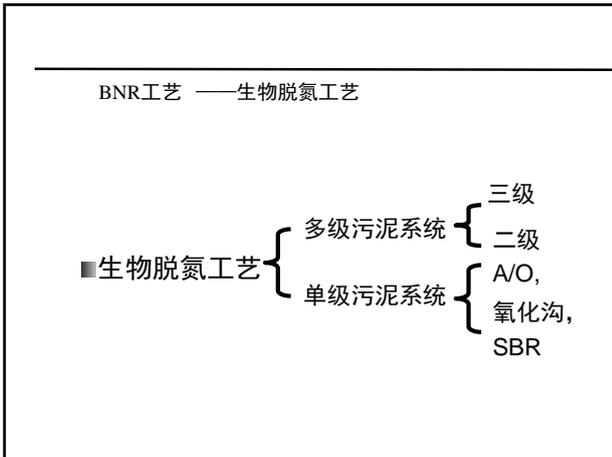
[ $\text{NO}_3^--\text{N}$ ] ——污水中硝态氮的浓度 (mg/L)；

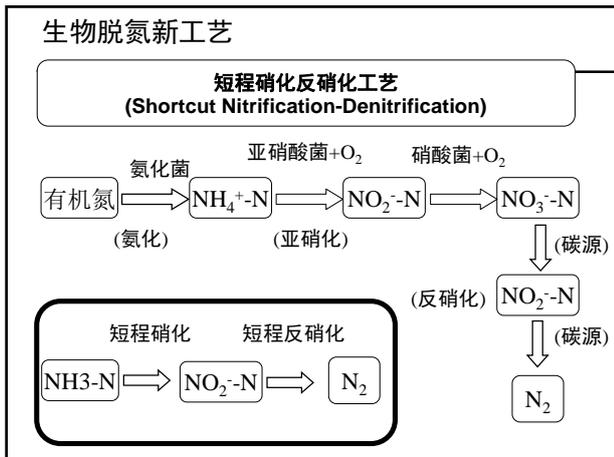
[ $\text{NO}_2^--\text{N}$ ] ——污水中亚硝态氮的浓度(mg/L)；

DO ——污水中溶解氧的浓度 (mg/L)。

#### BNR工艺 ——生物脱氮工艺

■生物脱氮工艺 { 悬浮污泥系统 (Suspended System)  
膜法系统 (Attached System)



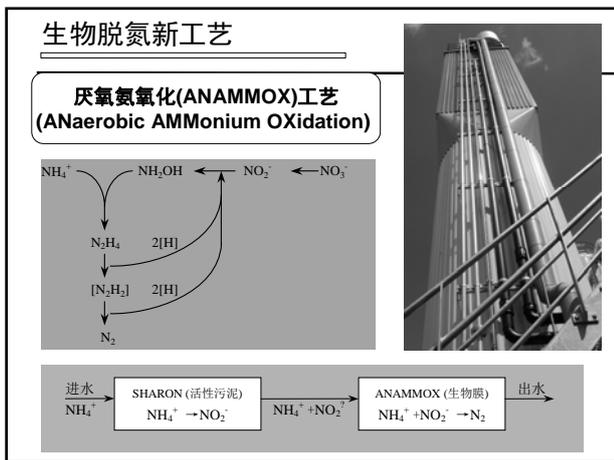


### 短程硝化反硝化工艺 (Shortcut Nitrification-Denitrification)

实现短程硝化反硝化的关键在于将 $\text{NH}_4^+$ 的氧化控制在 $\text{NO}_2^-$ 阶段。影响 $\text{NO}_2^-$ 积累的主要因素有温度、pH、游离氨(Free Ammonium, 简称FA)、DO、游离羟胺(FH)以及水力负荷、有害物质和污泥泥龄等。

短程硝化反硝化优点:

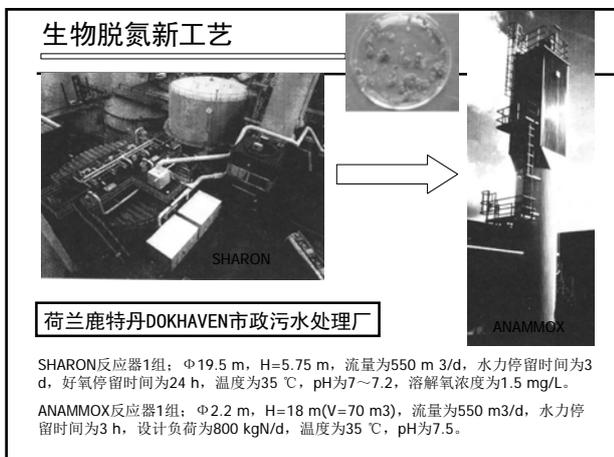
- ①硝化阶段可减少25%左右的需氧量;
- ②反硝化阶段可减少40%左右的有机碳源;
- ③反应时间缩短, 反应器容积可减少30%~40%左右;
- ④具有较高的反硝化速率( $\text{NO}_2^-$ 的反硝化速率通常比 $\text{NO}_3^-$ 的高63%左右);
- ⑤污泥产量降低(硝化过程可少产污泥33%~35%左右, 反硝化过程中可少产污泥55%左右);
- ⑥减少了投碱量等。



### 生物脱氮新工艺

SHARON-ANAMMOX组合工艺具有耗氧量少、污泥产量少、不需外加碳源等优点, 是迄今为止最简捷的生物脱氮工艺, 具有很好的应用前景, 成为当前生物脱氮领域内的一个研究重点。

参数	SHARON-ANAMMOX 组合工艺	传统生物脱氮工艺
耗氧量(kgO <sub>2</sub> /kg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N)	1.9	3.4-5
反硝化过程 BOD 消耗量 (kgBOD/ kg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N)	0	>1.7
污泥产量(kgVSS/ kg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N)	0.08	1



### 生物脱氮新工艺

#### 同步硝化/反硝化工艺 (Simultaneous Nitrification and Denitrification, 简称SND)

同步硝化反硝化现象, 就是硝化反应和反硝化反应在同一反应器中、相同操作条件下同时发生。与传统的脱氮工艺相比, SND工艺从理论上具有明显的优越性, 主要表现在:

- ①工艺流程简单、反应器体积小;
- ②反硝化反应产生的碱度可及时补充部分硝化反应所消耗的碱度;
- ③缩短反应时间。

## 生物脱氮新工艺

### 同步硝化/反硝化工艺 (Simultaneous Nitrification and Denitrification, 简称SND)

对SND生物脱氮的机理还需进一步地加深认识与了解, 但已初步形成了三种解释: 即宏观环境解释、微环境理论和生物学解释。

宏观环境解释认为: 由于生物反应器的混合形态不均, 可在生物反应器内形成缺氧及(或)厌氧段, 此为生物反应器的大环境, 即宏观环境。

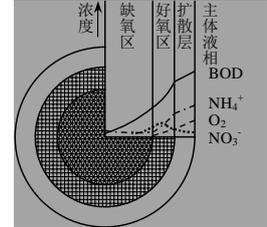
## 生物脱氮新工艺

### 同步硝化/反硝化工艺 (Simultaneous Nitrification and Denitrification, 简称SND)

微环境理论则是从物理学角度加以解释的, 目前已被普遍接受。

微环境理论认为: 由于氧扩散的限制, 在微生物絮体内产生DO梯度从而导致微环境的SND

微生物絮体的外表面DO较高, 以好氧硝化菌为主; 深入絮体内部, 氧传递受阻及外部氧的大量消耗, 产生缺氧区, 反硝化菌占优势。



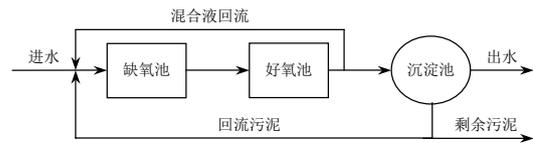
## 生物脱氮新工艺

### 同步硝化/反硝化工艺 (Simultaneous Nitrification and Denitrification, 简称SND)

生物学的解释有别于传统理论。近年来, 好氧反硝化菌和异养硝化菌的发现, 打破了传统理论认为硝化反应只能由自养菌完成和反硝化只能在厌氧条件下进行的观点。对于好氧反硝化、异养硝化、自养反硝化的现象, 近年来生物学的发展已经可以给出令人比较满意的答案。由于许多好氧反硝化菌如

*Thiosphaera pantotropha*, *Pseudomonas Spp.*, *Alcaligenes faecalis*等同时也是异养硝化菌, 能够直接把 $\text{NH}_4^+$ 转化为最终气态产物而逸出, 因此, 同时硝化反硝化生物脱氮也就成为可能。

## A/O生物脱氮工艺的设计方法



(1)判断能否采用A/O工艺

$\text{BOD}_5/\text{TKN} > 4 ? ?$

$\text{COD}/\text{TN} > 8 ? ?$

## A/O生物脱氮工艺的设计方法

A<sup>2</sup>/O工艺的设计方法

(1)缺氧池体积的计算

$$V_n = \frac{0.001Q(N_k - N_{te}) + 0.12\Delta X_v}{K_{de}X}$$

0.124 =  $\frac{14}{113}$

$V_n$ —缺氧区(池)容积( $\text{m}^3$ );

$Q$ —生物反应池的设计流量( $\text{m}^3/\text{d}$ );

$X$ —生物反应池内混合液悬浮固体平均浓度( $\text{gMLSS/L}$ );

$N_k$ —生物反应池进水总凯氏氮浓度( $\text{mg/L}$ );

$N_{te}$ —生物反应池出水总氮浓度( $\text{mg/L}$ );

$\Delta X_v$ —排出生物反应池系统的微生物量( $\text{kgMLVSS/d}$ );

$K_{de}$ —脱氮速率 [ $\text{kgNO}_3^-/\text{N}/(\text{kgMLSS}\cdot\text{d})$ ]

## A/O生物脱氮工艺的设计方法

A<sup>2</sup>/O工艺的设计方法

(2)缺氧池体积的计算

$$V_n = \frac{0.001Q(N_k - N_{te}) - 0.12\Delta X_v}{K_{de}X}$$

$$K_{de(T)} = K_{de(20)} \cdot 1.08^{(T-20)}$$

脱氮速率 $K_{de}$ 宜根据试验资料确定。无试验资料时,  $20^\circ\text{C}$ 的 $K_{de}$ 值可采用 $0.03\sim 0.06$  [ $\text{kgNO}_3^-/\text{N}/(\text{kgMLSS}\cdot\text{d})$ ], 并进行温度修正。

$T$ —设计温度, 一般取最不利温度, 即低温。

### A/O生物脱氮工艺的设计方法

#### A<sup>2</sup>O工艺的设计方法

##### (2)缺氧池体积的计算

$$V_n = \frac{0.001Q(N_k - N_{te}) - 0.12\Delta X_v}{K_{de}X}$$

$$\Delta X_v = yY_t \frac{Q(S_0 - S_e)}{1000}$$

$Y_t$ —污泥总产率系数 (kgMLSS/kgBOD<sub>5</sub>)，宜根据试验资料确定。无试验资料时，系统有初次沉淀池时取 0.3~0.5，无初次沉淀池时取 0.6~1.0；

$y$ —MLSS 中 MLVSS 所占比例；

$S_0$ —生物反应池进水 BOD<sub>5</sub> 浓度 (mg/L)；

$S_e$ —生物反应池进出水 BOD<sub>5</sub> 浓度 (mg/L)。

$$\Delta X_v = yY_t \frac{Q(S_0 - S_e)}{1000} \quad (\text{kgMLVSS/d})$$

$Y_t$ —污泥总产率系数 (kgMLSS/kgBOD<sub>5</sub>)，宜根据试验资料确定。无试验资料时，系统有初次沉淀池时取 0.3~0.5，无初次沉淀池时取 0.6~1.0；

$$X_v = \frac{QY\theta_c(S_0 - S_e)}{1000V(1 + K_d\theta_c)} \rightarrow V X_v = \frac{QY\theta_c(S_0 - S_e)}{1000(1 + K_d\theta_c)}$$

$$\theta_c = \frac{X_v V}{\Delta X_v} \rightarrow \Delta X_v = \frac{X_v V}{\theta_c} \rightarrow \Delta X_v = \frac{V X_v}{\theta_c} = \frac{QY(S_0 - S_e)}{1000(1 + K_d\theta_c)}$$

$$yY_t = Y_{obs} = \frac{Y}{(1 + K_d\theta_c)}$$

$Y_t$ —污泥总产率系数 (kgMLSS/kgBOD<sub>5</sub>)；

$Y_{obs}$ —表观产率系数 (kgMLVSS/kgBOD<sub>5</sub>)；

$Y$ —产率系数 (kgMLVSS/kgBOD<sub>5</sub>)； [0.4~0.8]

$$yY_t = Y_{obs} = \frac{Y}{(1 + K_d\theta_c)}$$

$$\Delta X_v = Y_{obs} \frac{Q(S_0 - S_e)}{1000} \quad (\text{kgMLVSS/d})$$

$$Y_{obs} < Y$$

- (1)当仅要求降低BOD时， $\theta_c$ 取5~8d， $Y_{obs}=0.6$ ；
- (2)当要求进行有机物降解和硝化时， $\theta_c$ 取10~20d， $Y_{obs}$ 为0.52~0.55；
- (3)当要求降低BOD和脱氮时， $\theta_c$ 取30d左右， $Y_{obs}$ 为0.48。

##### (3)好氧池体积的计算

$$V_o = \frac{Q(S_0 - S_e)\theta_{co}Y_t}{1000X}$$

$V_o$ —好氧区(池)容积 (m<sup>3</sup>)；

$\theta_{co}$ —好氧区(池)设计污泥泥龄 (d)；

$F$ —安全系数，为 1.5~3.0；

$\mu$ —硝化细菌比生长速率 (d<sup>-1</sup>)；

$N_a$ —生物反应池中氨氮浓度 (mg/L)；

$K_n$ —硝化作用中氮的半速率常数 (mg/L)；

$T$ —设计温度(°C)；

0.47—15°C时，硝化细菌最大比生长速率 (d<sup>-1</sup>)。

$$yY_t = \frac{Y}{(1 + K_d\theta_c)}$$

$$X_v = \frac{QY\theta_c(S_0 - S_e)}{1000V(1 + K_d\theta_c)}$$

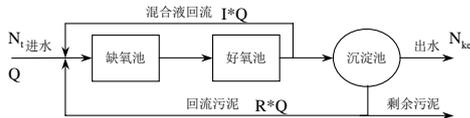
$$yX = X_v$$

$$\theta_{co} = F \frac{1}{\mu}$$

$$\mu = 0.47 \frac{N_a}{K_n + N_a} e^{0.098(T-15)}$$

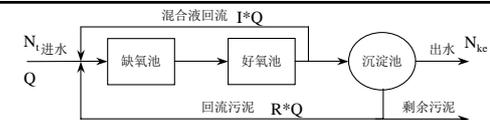
### A/O生物脱氮工艺的设计方法

#### (4)混合液回流量的计算



假定1)好氧区(池)硝化作用完全，2)回流污泥中硝态氮浓度和好氧区(池)相同，3)回流污泥中硝态氮进缺氧区(池)后全部被反硝化，4)缺氧区(池)有足够碳源，则系统最大脱氮率

$$\eta_{NO_3} = \frac{R+I}{R+I+1} \times 100\% = \frac{r}{r+1} \times 100\% \quad r \text{——总回流比。}$$



好氧池生物硝化产生的硝酸盐氮总量TKN<sub>ox</sub>

$$TKN_{ox} = \text{进水TKN} - \text{出水TKN} - 0.12\Delta X_v$$

设出水硝酸盐氮浓度为 $C_e$  (mg/L)，假定回流中的硝酸盐氮完全被反硝化为氮气，则有：

$$Q(R+I)C_e = TKN_{ox} - QC_e \quad \frac{QC_e}{TKN_{ox}} = \frac{1}{R+I+1}$$

好氧池生物硝化产生的硝酸盐氮的去除率为：

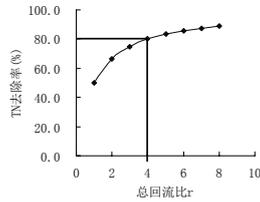
$$\eta_{NO_3} = \frac{TKN_{ox} - QC_e}{TKN_{ox}} \times 100\% = \frac{R+I}{R+I+1} \times 100\%$$

### A/O生物脱氮工艺的设计方法

#### (4)混合回流量的计算

$$\eta_{NO_3} = \frac{R+I}{R+I+1} \times 100\%$$

$$= \frac{r}{r+1} \times 100\%$$



一般工程上r不超过4，即达到TN的理论去除率为80%。再增加回流比，对脱氮效果的提高不大。总回流比过大，会使系统由推流式趋于完全混合式，导致污泥性状变差；

### A/O生物脱氮工艺的设计方法

#### A<sup>2</sup>O工艺的设计方法

#### (5)剩余污泥量的计算

$$\Delta X = \frac{V \cdot X}{\theta_c}$$

法1：按泥龄计算

法2：污泥产率系数、衰减系数及不可生物降解和惰性悬浮物计算

$$\Delta X = YQ(S_0 - S_e) - K_d VX_v + fQ(SS_0 - SS_e)$$

- $\Delta X$ —剩余污泥量 (kgSS/d);
- $V$ —生物反应池的容积 (m<sup>3</sup>);
- $X$ —生物反应池内 MLSS 平均浓度 (gMLSS/L);
- $\theta_c$ —污泥泥龄 (d);
- $Y$ —污泥产率系数 (kgVSS/kgBOD<sub>5</sub>) 20℃时为 0.4~0.8;
- $S_0$ —生物反应池进水五日生化需氧量 (kg/m<sup>3</sup>);
- $S_e$ —生物反应池出水五日生化需氧量 (kg/m<sup>3</sup>);
- $K_d$ —衰减系数(d<sup>-1</sup>);
- $VX_v$ —生物反应池内 MLVSS 平均浓度 (gMLVSS/L);
- $f$ —SS的污泥转化率, 宜根据试验资料确定, 无试验资料时可取 0.5~0.7 (gMLSS/gSS);
- $SS_0$ —生物反应池进水悬浮物浓度 (kg/m<sup>3</sup>);
- $SS_e$ —生物反应池出水悬浮物浓度 (kg/m<sup>3</sup>);

### A/O生物脱氮工艺的设计方法

#### (6)需氧量的计算

生物反应池中好氧区的污水需氧量，根据去除的BOD<sub>5</sub>、氮的硝化和除氮等要求，宜按下列公式计算

$$O_2 = 0.001aQ(S_0 - S_e) - c\Delta X_v + b[0.001Q(N_k - N_{ke}) - 0.12\Delta X_v] - 0.62b[0.001Q(N_t - N_{ke} - N_{oe}) - 0.12\Delta X_v]$$

- $O_2$ —污水需氧量 (kgO<sub>2</sub>/d);
- $Q$ —生物反应池的进水流量 (m<sup>3</sup>/d);
- $S_0$ —生物反应池进水 BOD<sub>5</sub> 浓度 (mg/L);
- $S_e$ —生物反应池出水 BOD<sub>5</sub> 浓度 (mg/L);
- $\Delta X_v$ —排出生物反应池系统的微生物量 (kg/d);
- $N_k$ —生物反应池进水总凯氏氮浓度 (mg/L);
- $N_{ke}$ —生物反应池出水总凯氏氮浓度 (mg/L);
- $N_t$ —生物反应池进水总氮浓度 (mg/L);
- $N_{oe}$ —生物反应池出水硝态氮浓度 (mg/L);

$$O_2 = \frac{0.001aQ(S_0 - S_e) - c\Delta X_v + b[0.001Q(N_k - N_{ke}) - 0.12\Delta X_v]}{0.12\Delta X_v} = 0.62b[0.001Q(N_t - N_{ke} - N_{oe}) - 0.12\Delta X_v]$$

(7-1)第一项

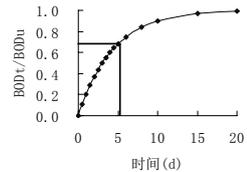
去除的五日生化需氧量

$$0.001aQ(S_0 - S_e)$$

$a$ —碳的氧当量，当含碳物质以BOD<sub>5</sub>计时，取1.47

$$BOD_u = (1/0.68)BOD_5$$

$$= 1.47BOD_5$$



$$BOD_t = BOD_u(1 - e^{-kt})$$

20℃时，k=0.23

$$BOD_5 = BOD_u(1 - e^{-0.23 \times 5})$$

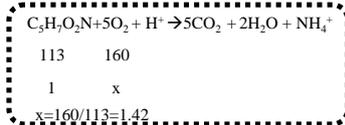
$$= 0.68BOD_u$$

$$O_2 = 0.001aQ(S_0 - S_e) - c\Delta X_v + b[0.001Q(N_k - N_{ke}) - 0.12\Delta X_v] - 0.62b[0.001Q(N_t - N_{ke} - N_{oe}) - 0.12\Delta X_v]$$

(7-2)第二项

剩余污泥的COD

$$c\Delta X_v$$



结论：1g异养菌相当于1.42gCOD；

排放剩余活性污泥所造成减少的COD量，因此部分COD并未耗氧，∴予以扣除。

$$C=1.42$$

$$O_2 = 0.001aQ(S_0 - S_e) - c\Delta X_v + b[0.001Q(N_k - N_{ke}) - 0.12\Delta X_v] - 0.62b[0.001Q(N_t - N_{ke} - N_{oe}) - 0.12\Delta X_v]$$

(7-3)第三项 氨氮的硝化需氧量

$$b[0.001Q(N_k - N_{ke}) - 0.12\Delta X_v]$$

$$4.57 = \frac{64}{14}$$



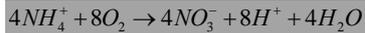
不计细菌增值，每氧化1gNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N为NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N，共需氧4.57g。

$b$ —常数，氧化每公斤氨氮所需氧量 (kgO<sub>2</sub>/kgN)，取4.57

$$O_2 = 0.001aQ(S_0 - S_e) - c\Delta X_V + b[0.001Q(N_k - N_{ke}) - 0.12\Delta X_V] - 0.62b[0.001Q(N_1 - N_{ke} - N_{oe}) - 0.12\Delta X_V]$$

(7-4)第四项 反硝化回收的氧量

$$0.62b[0.001Q(N_1 - N_{ke} - N_{oe}) - 0.12\Delta X_V]$$



4个NO<sub>3</sub><sup>-</sup>还原成2个N<sub>2</sub>，可使5个有机碳氧化成CO<sub>2</sub>，相当于耗去5个O<sub>2</sub>，而4个氨氮氧化成4个NO<sub>3</sub><sup>-</sup>需消耗8个O<sub>2</sub>，故反硝化时氧的回收率为5/8=0.62

### 3. 含氮工业废水脱氮技术

#### 3.2 物化法脱氮

- 物化法
- 吹脱(气提)法
  - 折点加氯法
  - 离子交换法
  - 磷酸氨镁沉淀法
  - 其它方法

#### 吹脱(气提)法

**基本原理：**  
将水中的游离氨转移到气体(空气或蒸汽)中去。

**影响氨气从水中向气体中转移的因素：**

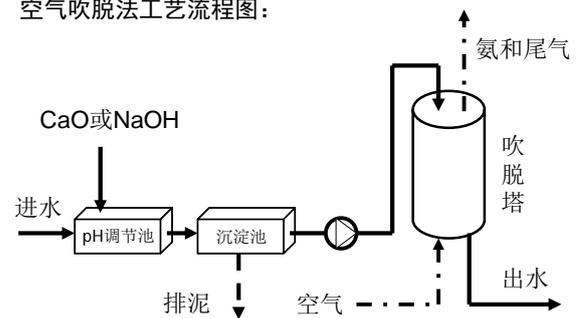
- (1) 水气界面处的表面张力；
- (2) 水和气体中氨的浓度差。

氨吹脱工艺的三个条件：

- (1) 提高pH，一般用NaOH；
- (2) 在吹脱塔中反复形成水滴，减小表面张力，增大接触面积。
- (3) 气体循环，增大浓度差；

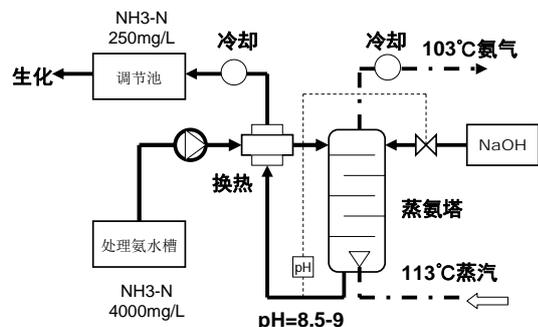
#### 空气吹脱法(ammonia stripping)

空气吹脱法工艺流程图：



#### 气提法

氨水蒸馏工艺流程图——以焦化废水为例：



#### 空气吹脱(气提)法

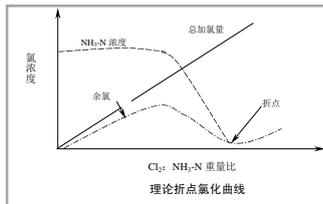
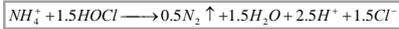
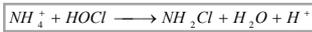
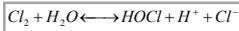
低浓度氨氮废水：室温下空气吹脱；  
高浓度氨氮废水：蒸汽吹脱。

重要的工艺参数：

- (1) pH=10.5-11.5；
- (2) 水力负荷：2.4-7.2m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h)；
- (3) 气液比：填料高度>6m时，G/L=2200-2300；
- (4) 蒸汽用量：0.125-3 t蒸汽/1m<sup>3</sup>水  
泡罩塔：0.08 t蒸汽/1m<sup>3</sup>水，  
浮阀塔：0.13 t蒸汽/1m<sup>3</sup>水。

## 折点加氯法法(breakpoint chlorination)

### 基本原理:



## 折点加氯法法(breakpoint chlorination)

### 重要工艺参数:

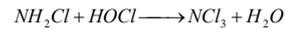
#### (1)准确控制氯投加量:

理论投氯量(以氯气计):  $NH_3-N=7.6:1$

实际投加量(以氯气计)通常为:  $(8:1)-(10:1)$

#### (2)控制pH, 控制反应副产物 $NO_3^-$ 和 $NCl_3$ ;

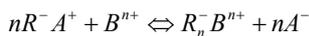
控制pH在中性条件下进行。



#### (3)反应时间: 1min;

## 离子交换法(Ion exchange)

### 基本原理:



废水中的 $NH_4^+$ 与阳离子交换树脂中的阳离子进行交换。

对 $NO_x$ 和有机氮没有效果。

### 常用的离子交换剂: 沸石(Zeolite)

沸石是含水的钙、钠以及钡、钾的硅铝酸盐矿物,

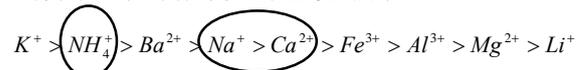
一般用化学式 $(M, N)_2 \cdot O \cdot AlO_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$ 表示。

废水中的 $NH_4^+$ 与沸石中的 $M^+$ ,  $N^{2+}$ 进行交换。

国产沸石有: 斜发沸石(Clinoptilolite)  
丝光沸石(Mordenite)

## 离子交换法(Ion exchange)

斜发沸石对不同阳离子的选择交换顺序如下:



### 沸石的再生:

化学再生法 NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, NaCl

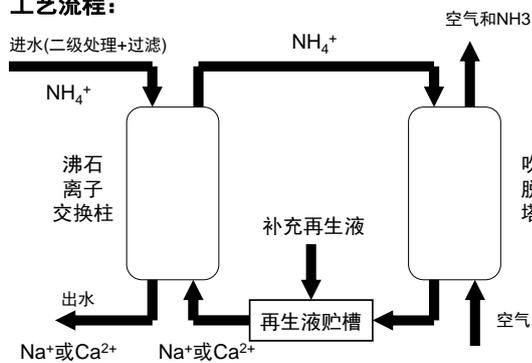
气提再生法 空气或蒸汽

焚烧法 500~600 °C 高温,  $NH_4^+ \rightarrow NH_3$

生物再生法 生物硝化, 研究中

## 离子交换法(Ion exchange)

### 工艺流程:



## 离子交换法(Ion exchange)

### 重要工艺参数:

#### (1)pH=4~8;

#### (2)空床速度(SV), $SV=Q/V$

Q, 流量, m<sup>3</sup>/h;

V, 吸附柱体积, m<sup>3</sup>;

$SV=5\sim 10h^{-1}$ , 与沸石粒径有关。

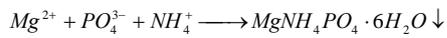
#### (3)沸石粒径: 0.8~1.7mm;

#### (4)床深: 0.9~1.8m;

#### (5)进入吸附柱的SS<35mg/L;

## 磷酸氨镁(MAP)沉淀法

基本原理:

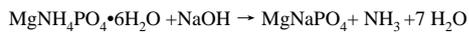


(MAP)

常用药剂:

- (1) Mg(OH)<sub>2</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>;
- (2) MgHPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O;
- (3) MgO+磷酸盐

为了降低药剂费用, 所得MAP 可通过碱性热解, 除回收氨外, 形成的磷酸钠镁可以再次作为沉淀剂, 用来去除废水中的氨氮。

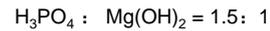
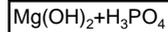
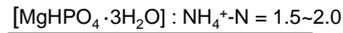


## 磷酸氨镁(MAP)沉淀法

重要工艺参数:

(1) pH=8.5~9.5;

(2) 理想的投加比例(摩尔比):



## 物化法脱氮的比较

常用物化法脱氮技术比较

处理方法	处理范围及效果		缺点	费用估算 (元/kgNH <sub>3</sub> -N)
	进水 (mg/L)	出水 (mg/L)		
空气吹脱	<500	<100	低温时, 效率差; 用石灰易结垢。	5~10/m <sup>3</sup> 污水
蒸汽吹脱	>500	200左右	蒸汽费用高,	15~20 /m <sup>3</sup> 污水
折点氯化	<30	<0.1	费用高, 副产物。	>40
离子交换	10~50	1~3	沸石再生费用高。	10~15
MAP法	>25	<10	费用高。	>30

## 目录

- 一 为何要脱氮?
- 二 如何控制氮素污染?
- 三 含氮工业废水脱氮技术
- 四 案例分析: 焦化废水深度脱氮

## 焦化废水深度脱氮工艺

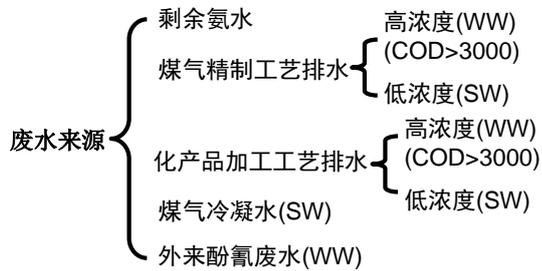
邱光富  
zfqiu@ecust.edu.cn

2012.5

## 焦化废水深度脱氮工艺

1. 废水来源、污染物种类及去除方法
2. 工艺流程图
3. 平面布置图
4. 装置形式、反应条件、运行控制
5. 处理效果

### 1. 废水来源、污染物种类及去除方法

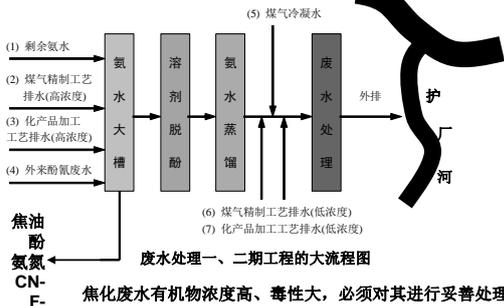


### 废水来源、污染物种类及去除方法

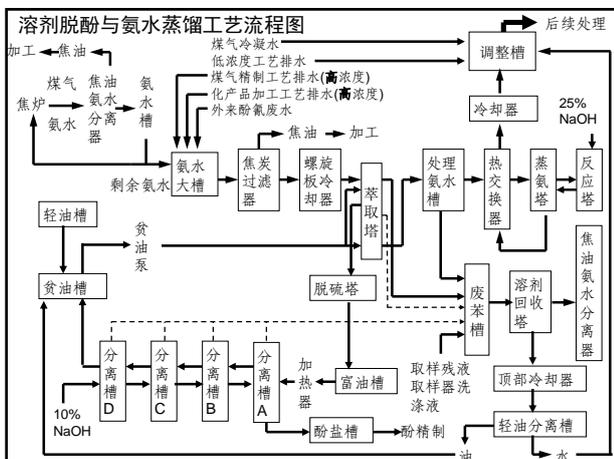
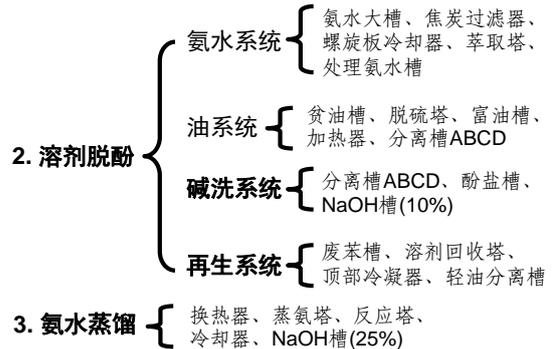
主要污染物种类	去除方法(单元)
焦油	焦炭过滤器、萃取塔的焦油萃取段
酚	萃取塔的酚萃取段、生化法
NH <sub>3</sub> -N	蒸氨塔、生化法
COD	萃取塔、生化法
CN <sup>-</sup>	主要为物化法(亚铁盐)
F <sup>-</sup>	主要为物化法(钙盐)

### 工艺流程图

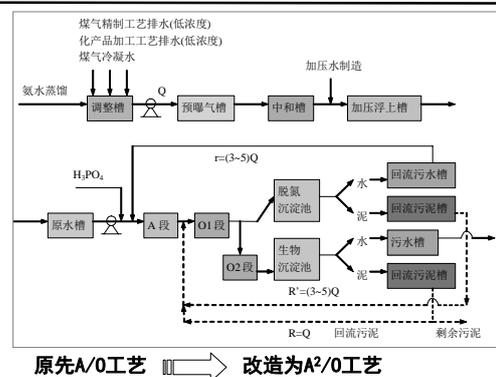
#### 1. 大流程

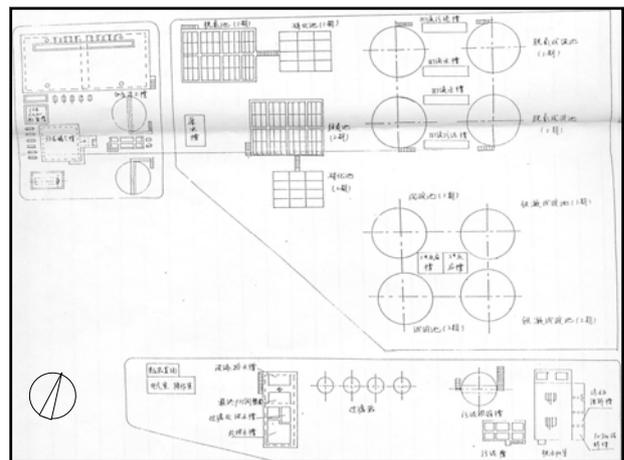
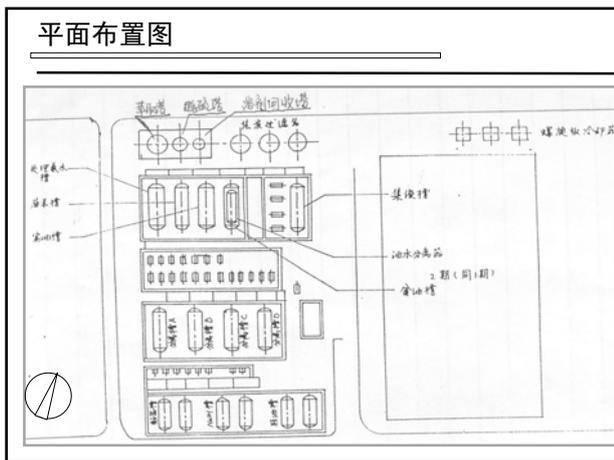
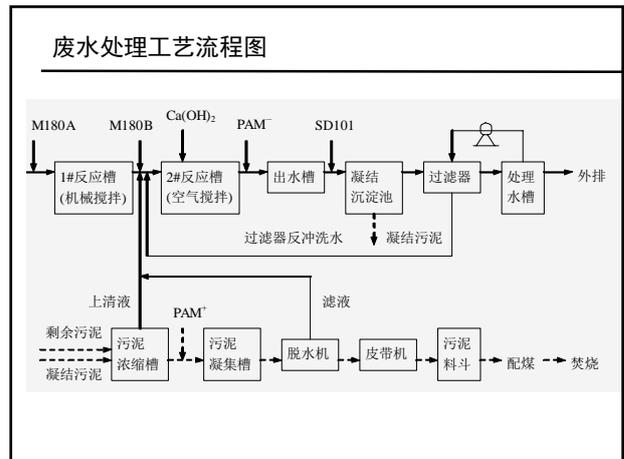
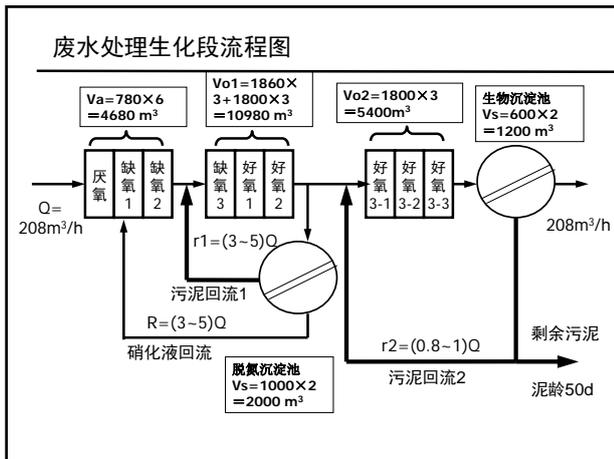


### 工艺流程图



### 废水处理工艺流程图





### 装置形式、反应条件、运行控制

#### 废水处理主要装置的构造图和工作原理及运行条件

调整槽——均质均量

项目	参数
处理水量(m³/h)	2×104
体积(m³)	2×3700
水深(m)	3.0~4.2
HRT(h)	35.6
循环水量(m³/h)	208

### 装置形式、反应条件、运行控制

> 缺氧池——反硝化脱氮  
 > 好氧池——去除COD、SS，完成硝化过程

项目	缺氧池	好氧池
处理水量(m³/h)	2×104	2×104
体积(m³)	3×780	3×1800
HRT(h)	11.25	25.96
DO(mg/L)	<0.5	4~6
水温(°C)	25~35(蒸汽加热)	25~35
填料	半软性填料	无
磷投加	按BOD <sub>5</sub> :N:P=100:5:1	无
出水碱度(mg/L)		80~120

### 装置形式、反应条件、运行控制

- 缺氧池——反硝化脱氮(1.2期)
- 好氧池——去除COD、SS，完成硝化过程(1.2期)

- ◆ 采用表面加速曝气机和双螺旋曝气器。
- ◆ MLSS=3000~4000mg/L;
- ◆ MLVSS/MLSS=0.7;
- ◆ 容积负荷: 0.7~1.02kgCOD/(m<sup>3</sup>·d);
- ◆ 0.14~0.192mgNH<sub>3</sub>-N/ (m<sup>3</sup>·d);
- ◆ 泥龄: 50~100d, 主要控制在50d以上;

### 装置形式、反应条件、运行控制

#### ➢ 物化处理部分

	1号反应槽	2号反应槽	出水槽
体积(m <sup>3</sup> )	60	90	
搅拌方式	机械搅拌	空气搅拌	
反应pH值	3.0	7.2~7.5	
投加药剂及投加量(mg/L)	M180A: 1300~1500 M180B: 300	10%Ca(OH) <sub>2</sub> PAM: 2	SD101: 30~50

#### ➢ 期污泥处理

- ◆ 污泥进入脱水机前投加阳离子型PAM。
- ◆ 污泥脱水机为带式压滤机，带宽2.0m。
- ◆ 污泥经脱水机脱水后形成的泥饼含水率为74%

### 处理效果

#### 调整槽前处理效果

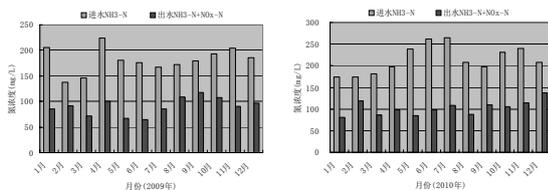
项目	处理单元					
	脱酚前		脱酚后		蒸氨后	
	设计	实际	设计	实际	设计	实际
水量(m <sup>3</sup> /h)	70	60	70	60	70	60
COD(mg/L)	6450		2250		1750	
SCN(mg/L)	530		530		480	
TCN(mg/L)	130	50~60	130	50~60	36	10
NH <sub>3</sub> -N(mg/L)	4000	3370	4000	4000~5000	270	250~300
酚(mg/L)	2400	2200	98	70		64
油(mg/L)	300	26	90	10	58	
pH						8.7~9.0
S <sup>2</sup> (mg/L)	370		370		7	

#### 调整槽后处理效果

项目	处理单元					
	调整槽后		生化沉淀出水		最终出水	
	设计	实际	设计	实际	设计	实际
水量(m <sup>3</sup> /h)	105	104	105	104	105	104
COD(mg/L)		1500~2000		200~300	≤100	60~80
SCN(mg/L)		300		0		
TCN(mg/L)	40	10~15	10	3~5	≤0.5	0.4
NH <sub>3</sub> -N(mg/L)		250~300		<1.0	≤15	<1
酚(mg/L)	80	80~100	<0.5	<0.1	≤0.5	0.1
油(mg/L)	70	10~15			≤5	3
pH		8.5±0.5		6.8~7.2	6~9	6.8~7.2
F(mg/L)		50~60		40	≤10	8
SS(mg/L)						20~30
色度		500			≤50	30~40

### 6 现有工艺的主要问题

#### 总氮的问题



A<sup>2</sup>/O工艺出水NH<sub>3</sub>-N+NO<sub>x</sub>-N:  
2009年为90mg/L; 2010年为102mg/L。  
出水TN远超过35mg/L。

### 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

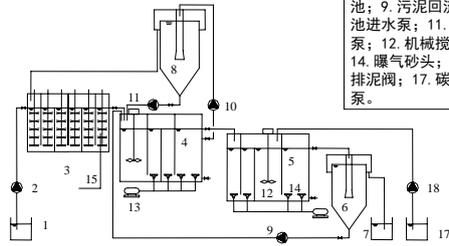
#### 7.1 研究内容

- (1) 测定焦化废水中氮的存在形态以及分布特征。
- (2) 考察有机氮去除的主要影响因素，研究外碳源种类及投加点对处理系统总氮去除效率的影响。
- (3) 确定生物脱氮工艺、外碳源投加点及投加量。
- (4) 结合现场条件，提出切实可行的工艺改造方案。

## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

### 7.2 研究方法

#### (1) 连续流小试试验装置



1. 进水箱; 2. 进水泵; 3. 填料池;  
4. 大曝气池; 5. 小好氧池; 6. 生物  
沉淀池; 7. 出水箱; 8. 硝化沉  
淀池; 9. 污泥回流泵; 10. 硝化沉  
淀池进水泵; 11. 硝化沉淀池污泥  
泵; 12. 机械搅拌机; 13. 空气泵;  
14. 曝气砂头; 15. 组合填料; 16.  
排泥阀; 17. 碳源溶解池; 18. 计量  
泵。

## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

### 7.2 研究方法

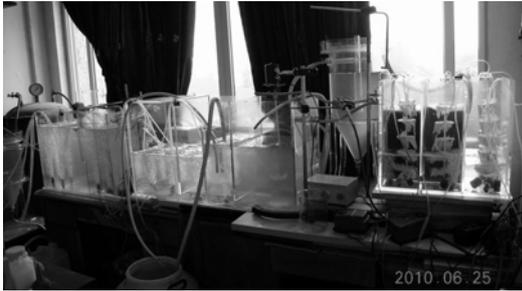
#### (1) 连续流小试试验装置-设计参数

名称	A1-A6	O1-O3	脱氮 沉淀池	O4-O6	生物 沉淀池
设计流量(L/h)	2	2	2×5=10	2	2
V(L)	45.00	105.58	19.23	51.92	11.54
HRT(h)	22.50	52.79	1.92	25.96	5.77
单格HRT(h)	3.75	17.60	1.92	8.65	5.77

## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

### 7.2 研究方法

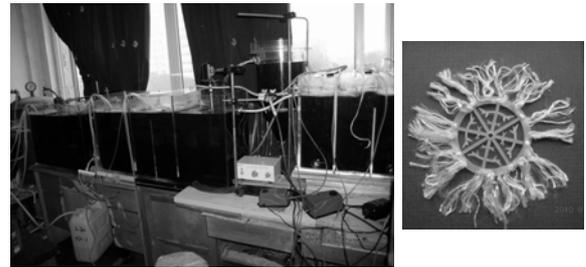
#### (1) 连续流小试试验装置——清水调试



## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

### 7.2 研究方法

#### (1) 连续流小试试验装置——填料挂膜



## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

### 7.2 研究方法

#### (1) 连续流小试试验装置——投加碳源



## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

### 7.2 研究方法

#### (2) 连续流小试试验装置的启动

反应器的启动分为两个阶段:

- (a) 填料区进行好氧挂膜, 2010年6月25日至7月1日, 7d;
- (b) 填料区缺氧挂膜阶段, 2010年7月2日至7月8日, 6d;

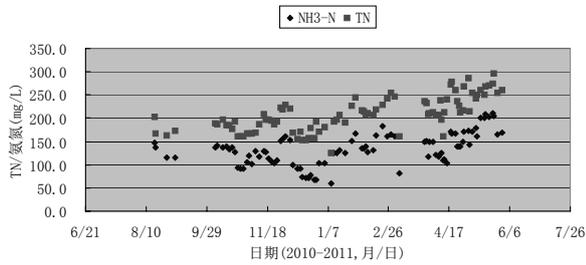
出水氨氮:

2010年7月1日: 46.6mg/L;  
2010年7月8日: 5.6mg/L;

出水氨氮达标, 反应器启动完成。

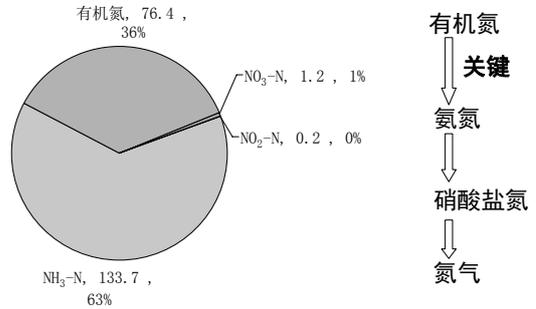
## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

### 7.3 进水中氮的存在形态分析



## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

### 7.3 进水中氮的存在形态分析



## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

### 7.4 投加外碳源反硝化

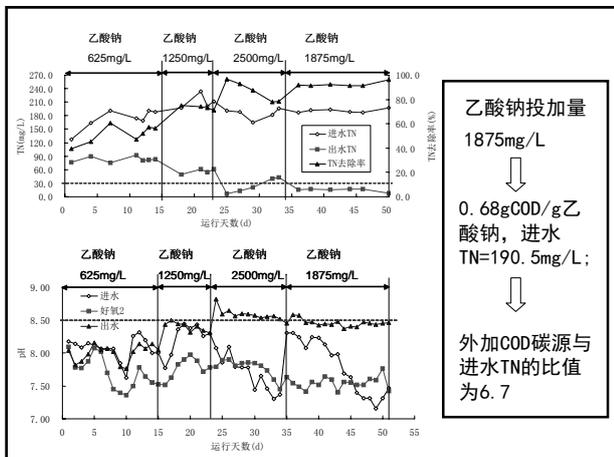
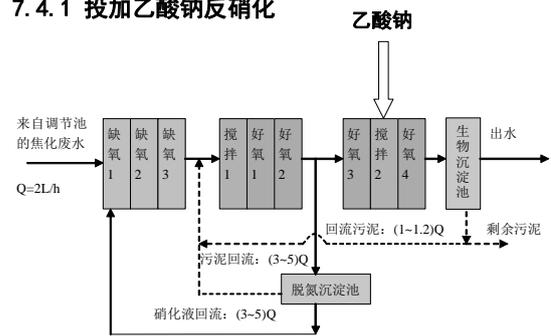
焦化废水前置反硝化所需碳源不足，导致脱氮效果较差，出水TN在100mg/L以上，远远不能满足<35mg/L的要求。必须设置后置反硝化池并投加碳源。

考虑最常用的甲醇、乙酸钠

乙酸钠、乙酸钠+甲醇、甲醇

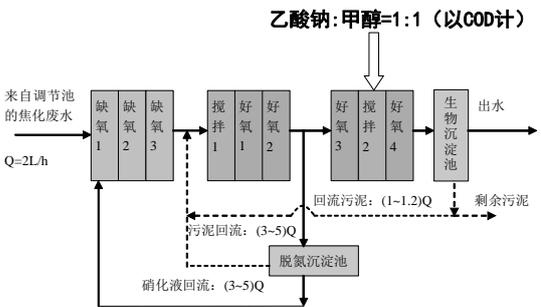
## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

### 7.4.1 投加乙酸钠反硝化



## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

### 7.4.2 投加乙酸钠+甲醇反硝化



## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

### 7.4.2 投加乙酸钠+甲醇反硝化

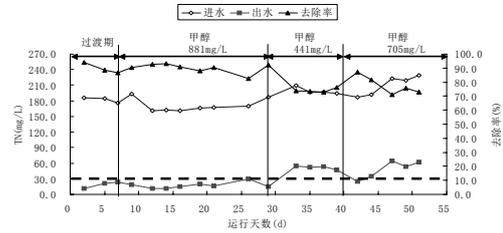
投加乙酸钠+甲醇阶段处理效果

	COD (mg/L)	氨氮 (mg/L)	TN (mg/L)	pH
进水	865	136.3	182.4	7.73
出水	386	1.0	18.7	7.99
去除率(%)	55.4	99.3	89.7	-

投加乙酸钠938mg/L+甲醇441mg/L  
外加COD碳源与进水TN的比值为7.1

## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

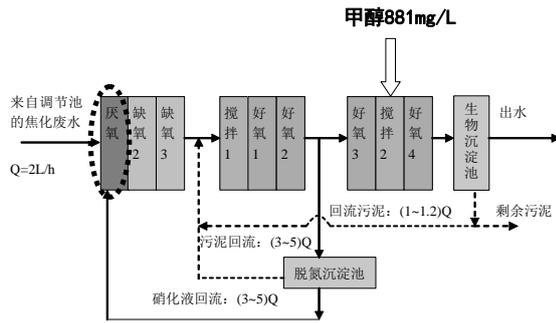
### 7.4.3 投加甲醇反硝化-TN去除效果



甲醇与进水TN的质量比为5.2, 此时外加COD碳源与TN的比值为7.9

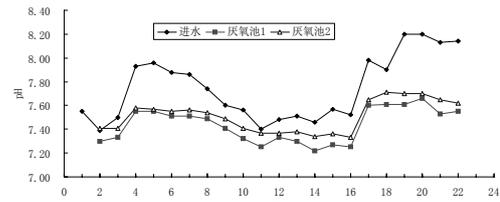
## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

### 7.4.4 厌氧区对脱氮的影响



## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

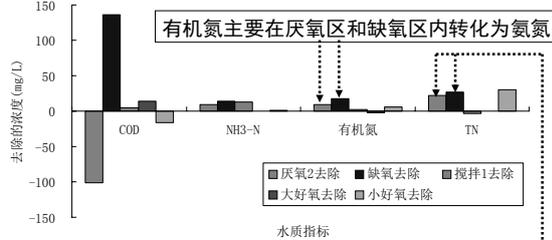
### 7.4.4 厌氧区对脱氮的影响-pH变化



进水pH越高, pH下降得越大。厌氧区发生了明显的水解酸化作用。

## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

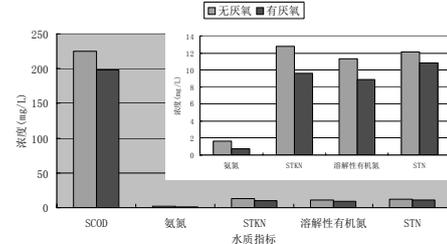
### 7.4.4 厌氧区对脱氮的影响-沿程变化



厌氧区和缺氧区去除的TN量有所增加, 表明在这两个区内可被反硝化细菌利用的碳源有所增加

## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

### 7.4.4 厌氧区对脱氮的影响-出水水质变化



部分难降解的溶解性COD转变为可生化降解的物质。

部分难降解的溶解性含氮有机物转化为可生物降解的物质。

## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

### 7.4.4 厌氧区对脱氮的影响-毒性削减作用

李咏梅等, 厌氧酸化在焦化废水脱氮和毒性削减中的作用. 环境科学, 2001, 22(4):86-90

工艺	总 HRT (h)	各段 HRT(h)			废水毒性(相当于氯化汞浓度, mg/L)			
		厌氧	缺氧	好氧	进水	厌氧出水	缺氧出水	好氧出水
A <sup>2</sup> /O	37.9	7.6	10.6	19.7	0.198	0.158	0.069	0.023
	37.8	4.5	13.6	19.7	0.199	0.193	0.083	0.036
A/O	37.9	—	18.2	19.7	0.197	—	0.122	0.041

- (1) 有厌氧区可降低生化出水毒性;
- (2) 延长厌氧区HRT可进一步降低生化出水毒性;

## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

### 7.4.5 投加苯酚反硝化

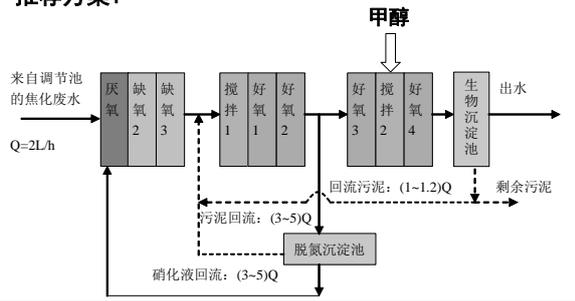
项目	苯酚投加量(mg/L)				
	369	616	825	1200	
COD(mg/L)	进水	1011	1292	929	1067
	出水	277	248	294	264
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N(mg/L)	进水	128.4	138.3	133.6	167.8
	出水	0.5	0.1	0.6	0.4
TN(mg/L)	进水	198.1	218.8	212.6	241.6
	出水	49.6	40.3	46.1	63.6
MLSS (mg/L)	好氧 2 池	1308	1968	3174	3325
	好氧 4 池	1236	2060	3737	3404
MLVSS/MLSS	好氧 2 池	—	0.87	0.87	0.88
	好氧 4 池	—	0.85	0.83	0.87
SVI	好氧 2 池	79	86	90	121
	好氧 4 池	83	90	115	136

试验条件下, 在后置反硝化池内单独投加苯酚不能使生化系统出水TN<30mg/L。

## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

### 7.5 生物脱氮推荐工艺及现场工艺改造

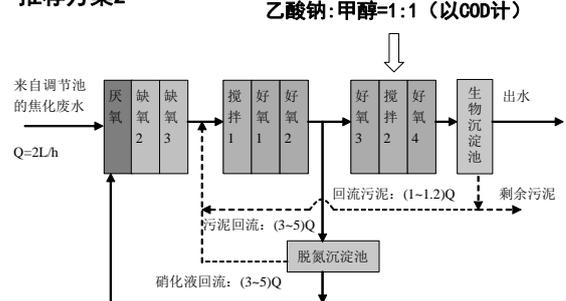
#### 推荐方案1



## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

### 7.5 生物脱氮推荐工艺及现场工艺改造

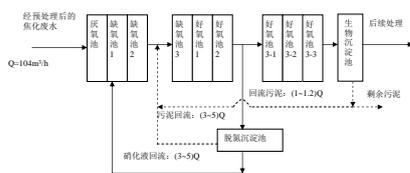
#### 推荐方案2



## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

### 现场工艺改造建议

- (1) 将填料缺氧池的第一格改为厌氧池;
- (2) 将好氧池3-2改为搅拌池;
- (3) 增加药剂投加设施;
- (4) 为最大限度降低生物脱氮药剂成本, 建议增加出水在线TN检测仪, 采用反馈控制实时调整加药泵的流量。



## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

### 深度脱氮药剂费用估算

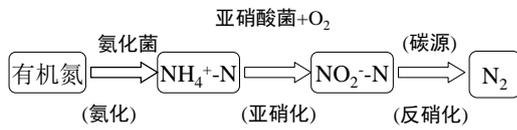
当进水TN为试验期间的平均值208.6mg/L时, A<sup>2</sup>/O-A/O工艺中分别投加甲醇+乙酸钠、甲醇实现生化出水TN<30mg/L, 对应的生物脱氮药剂费用如下:

碳源种类	甲醇+乙酸钠	甲醇
投加点	搅拌 2	搅拌 2
外加碳源 COD/进水 TN	7.1	8.0
药剂费用合计(元/m <sup>3</sup> )	5.00	5.73
不计碳酸氢钠, 费用合计(元/m <sup>3</sup> )	5.00	3.27
不计碳酸氢钠和苯酚, 费用合计(元/m <sup>3</sup> )	5.00	3.27

## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

### 7.6 建议

#### (1) 开展短程硝化-反硝化工艺研究

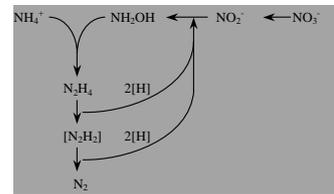


#### 短程硝化-反硝化工艺

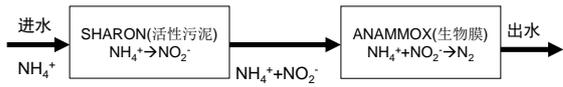
- ① 可减少25%左右的需氧量，降低了能耗；
- ② 可减少40%左右的有机碳源，降低了运行费用；

## 7 焦化废水深度脱氮工艺研究

#### (2) 开展短程硝化-厌氧氨氧化工艺研究



SHARON-ANAMMOX组合工艺具有耗氧量少、污泥产量少、不需外加碳源等优点，是迄今为止最简捷的生物脱氮工艺。



谢谢!  
Thank you!