

华东师范大学 跨世纪学术著作出版基金资助

废水中氮磷的处理

徐亚同 编著



Kuashiji





废水中氮磷的处理

徐亚同 编著

华东师范大学出版社

00319.

废水中氮磷的处理

徐亚同 编著

华东师范大学出版社出版发行

(上海中山北路 3663 号)

邮政编码: 200062

新华书店上海发行所经销 江苏省句容市排印厂印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 7.75 插页: 2 字数: 185 千字

1996 年 3 月第一版 1996 年 3 月第一次印刷

印数: 001—1,500 本

ISBN7-5617-1372-X/X·001

定价: 16.70 元

前 言

随着工农业生产的发展,人口的增长,人类赖以生存的水资源正在遭到多种来源的污染。废水对水资源的污染已引起人们极大的关注。废水处理中广为采用的好氧生物法可去除废水中大部分有机污染物和一小部分氮、磷营养物,残留的氮、磷随出水进入接纳水体并给环境造成种种严重的危害。因此,废水中氮、磷的处理已成为当前废水处理中的热点。

作者从六十年代中期开始从事废水处理的科研、教学和应用推广工作。八十年代初,华东师大与上海市政工程设计研究院共同承担上海市科委下达的城市污水生物除氮的课题,在国内率先开展了废水生物除氮的研究。后来,华东师大又先后承担了国家自然科学基金和上海市环保局资助的污水生物除磷的研究。生物除氮研究成果曾获上海市科技进步奖。九十年代初作者有幸被选派出国,在国外的二年期间参加了废水中氮磷处理的国际合作研究,从中学到了发达国家对废水中氮磷处理的先进工艺和技术,并积累了大量的资料。与此同时,国内有关大专院校、研究所、设计院、工矿企业等先后开展了废水中氮磷处理的研究,它涉及到废水中氮磷处理的机理、动力学、处理工艺、微生物类群、设备和大规模生产性应用等工作,使我国在这一领域的研究接近或达到国际先进水平。上述工作为作者编写本书直接或间接打下了坚实的基础。

在本书编写过程中得到了史家樑、朱怀兰等同志的帮助,全书插图由徐菁同志精心绘制,在此一并致谢。

限于作者水平，书中错误在所难免，恳请读者不吝指正。

徐亚同 1994年3月

目 录

第一章 绪论	1
一、废水中氮磷处理的发展简史.....	1
二、废水中氮磷的来源.....	4
三、氮磷污染的危害性.....	6
1. 水体的氮污染	6
2. 水体的磷污染	8
第二章 物化法去除氮磷	10
一、物化法除氮.....	10
1. 折点氯化法	10
2. 吹脱法	12
3. 选择性离子交换	15
二、物化法及其它的一些除磷方法.....	16
1. 流化床结晶法	16
2. 离子交换	17
3. 吸附	17
4. 电化学除磷	17
5. 藻类处理	18
6. 深层过滤床	18
7. 利用铁氧化细菌沉积磷盐	18
8. 化学沉淀法	18

第三章 生物脱氮的原理	23
一、生物处理中氮的归宿	23
二、氨化作用	27
三、硝化作用	28
1. 生化反应	28
2. 硝化细菌	29
3. 硝化反应动力学方程式	29
4. 影响硝化作用的环境因素	38
四、反硝化作用	43
1. 生化反应	43
2. 反硝化细菌	46
3. 反硝化反应动力学方程式	49
4. 影响反硝化的环境因素	53
第四章 生物脱氮系统的基本工艺流程	60
一、硝化工艺流程	62
1. 单级污泥硝化系统	62
2. 分级污泥硝化系统	63
二、反硝化工艺流程	65
1. 悬浮多级污泥反硝化系统	65
2. 悬浮单级污泥反硝化系统	67
3. 生物膜反硝化系统	70
三、工艺的选择和比较	73
第五章 生物脱氮系统的设计和运行管理	78
一、生物脱氮系统的工艺设计	78
1. 好氧池	78
2. 缺氧池	80
3. 好氧池 2	82
4. 单级污泥反硝化系统的设计	83

5. 物料衡算	86
二、硝化工艺的设计	87
三、设备设计	93
四、生物脱氮系统的运行管理	100
五、运行费用	107
第六章 生物除磷的基本原理	112
一、生物除磷的意义	112
二、去磷机制假说的发展	113
1. 历史的回顾	113
2. 生物诱导的化学沉淀作用	114
3. 生物积磷作用	118
三、生物除磷的原理	122
四、生物除磷动力学	132
1. 碳源的划分和降解	132
2. 厌氧放磷动力学	134
3. 磷的吸收	144
第七章 生物除磷系统的基本工艺流程	146
一、主流生物除磷工艺	147
1. 对已建厂的改造	147
2. A/O 工艺	148
3. A ² /O 工艺	149
4. Bardenpho 工艺	152
5. Phoredox 工艺	152
6. UCT 工艺	153
7. 改良型 UCT 工艺	154
8. VIP 工艺	155
9. SBR 工艺	156
二、旁流除磷工艺——Phostrip 法	157

三、生物除磷工艺选择的原则·····	159
第八章 生物除磷系统的设计和运行管理·····	163
一、影响生物除磷的因素·····	163
1. 厌氧生境·····	163
2. 水质及其它环境因子·····	167
3. 工艺的运行参数和运行方式·····	170
二、生物除磷系统的工艺设计·····	174
三、生物除磷系统的设备·····	181
四、生物除磷系统的运行管理·····	184
五、运行费用·····	191
第九章 废水中氮磷去除的应用实例·····	193
一、国外生物去氮厂的运行实例研究·····	194
二、国外生物除磷厂的运行实例研究·····	206
三、国内生物脱氮除磷厂的运行实例研究·····	218
参考文献·····	227

第一章 绪 论

一、废水中氮磷处理的发展简史

从世界上第一座采用活性污泥法处理废水中有机污染物的生产性处理设施投入运行至今,已有一百年左右的历史。但是,随着工农业生产、人口及化肥农药和含磷洗涤剂用量的飞速增长,水体污染问题日趋严重。江、河、湖水体不堪重负,污染负荷大大超越了水体自净能力,终于出现了全球性的所谓“环境危机”。例如,英国的泰晤士河在五十年代水体黑臭、鱼虾绝迹。以后通过兴建大批以去除废水中含碳有机污染物为主的城市污水二级生化处理厂后,90%左右的含碳有机物得以去除,使水体的 BOD 污染大为减轻,终于在鱼类绝迹了数十年的泰晤士河上又出现了垂钓的人群。

由于二级生化处理主要是去除以 BOD 为主的有机污染物,对废水中同时存在的氮、磷等营养物只能依不同的工艺及与 BOD 的比例去除其中的一小部分,残存的大部分氮磷将随出水排放入受纳水体,汇同受雨水冲淋后从农田中流失的氮、磷及种种非点源污染,使氮、磷营养物对水体污染和为害上升为主要矛盾。因此,近二、三十年以来,废水中氮、磷的去除已成为废水处理中的热点。世界水污染控制协会年会已将氮磷营养物的去除列为主要的议题之一,并设立氮磷营养物去除委员会来领导此项工作,组织各国学者、专家交流在该领域中的最新研

究成果。

美国、德国、南非等西方国家对氮磷去除的研究和生产性应用已有卅多年的历史。从中可以看到三个发展趋势①随着氮磷污染数量的上升，环境矛盾的尖锐化以及人们环境意识的加强和对环境质量要求的提高，越来越多的国家和地区立法对氮磷制定了排放标准。结果，使越来越多的污水处理厂采用各种途径和方法来处理氮磷废水。据估计，到2000年，全美约有20%的污水厂要求去磷、27%的厂要求去氮。②出水的排放标准越来越高。如对氮的排放标准由考核 $\text{NH}_3\text{-N}$ 转为考核总氮。对总磷的排放标准，从 Lower Susquehanna 河流域的 2mg/L 、五大湖流域的 1mg/L 直至 Lower Potomac 河流域的 0.2mg/L 。③由于日处理量几十万吨甚至上百万吨的城市污水厂采用去氮除磷工艺，迫使人们在处理方法上不断创新，寻找成本低廉的处理手段与工艺。例如去氮中单级污泥反硝化去氮工艺已取代了基建及运行费用较高的多级污泥生物去氮工艺。成本较省的生物除磷工艺逐渐被越来越多的污水处理厂所采用并取代了化学除磷工艺。

我国是发展中国家。工农业发展程度落后于西方工业化国家。由于实施了污染治理的“三同时”政策，要求治理设施与主体工程同时设计、同时施工、同时投产，故环境污染不如西方工业化国家那样严重。但是，随着工农业生产的高速发展，环境污染状况也日趋上升。以上海为例，在六十年代后期开始大量兴建的工业及城市污水二级生化处理装置仅以去除含碳有机污染物为主。黄浦江由于 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的不断上升而导致的水体黑臭，从七十年代的每年出现几十天，上升到1978~1987年的每年一百余天，1988~1989年的每年二百余天，到1992年全年已突破三百余天。对上海一千万人民赖以生存的饮用水水源和人

民健康构成了威胁。

华东师大与上海市政工程设计研究院于1981年在国内率先对城市污水和工业废水的去氮进行了研究。以后,国内华北市政工程设计院、天津大学、同济大学、清华大学、上海交大、北京环保所、哈尔滨建工学院、天津污水研究所、天津市政设计院等几十个单位也相继开展了这一领域的研究。试验规模从小试扩大到中试和生产性规模试验。处理废水的种类也从城市污水扩大到鱼品加工、焦化、石化等废水。由于科技研究工作先行,为生产性应用推广打下了坚实的基础,上海市于1986年在国内首先制订了地方工业废水中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的排放标准。其它省市也已经实施或正在考虑相应的地方排放标准。

其间,国内沿海海域及内陆湖泊的富营养化日趋严重,对沿海的渔业资源及内陆的滇池、西湖、东湖、太湖、巢湖等的旅游资源、饮用水资源等造成很大破坏。磷是引起富营养化的主要营养限制因子。为此,华北市政工程设计院等展开了除磷机理及动力学的研究。北京环保所等在高碑店的污水处理中开展了脱氮除磷的研究。天津纪庄子污水厂和广州大坦沙污水厂开展了脱氮除磷的生产性试验研究。华东师大接受了国家自然科学基金和上海市环保局的资助,在生物除磷的机理、除磷微生物种群及除磷工艺方面进行了深入的研究。同济大学等进行了生物脱氮除磷技术研究。

在上述工作的基础上,国内从事废水氮磷去除研究及生产性应用的科技人员、工程技术人员,为了提高我国在这一领域的水平,在全国土木工程学会给排水专业委员会领导下,串联成立了全国脱氮除磷研讨会,交流和讨论脱氮除磷的经验。目前,国内天津纪庄子污水处理厂、广州大坦沙污水厂、上海的长桥、青浦、闵行等污水厂及北京、昆明、青岛、太原、大连

等市的城市污水厂以及上海焦化厂、金山石化厂、镇海炼油厂、宝钢等均已经或准备采用脱氮、除磷工艺处理本厂的工业废水。

二、废水中氮、磷的来源

进入水体的氮、磷营养物来源是多方面的。图 1—1 介绍了水体中氮、磷的污染源。

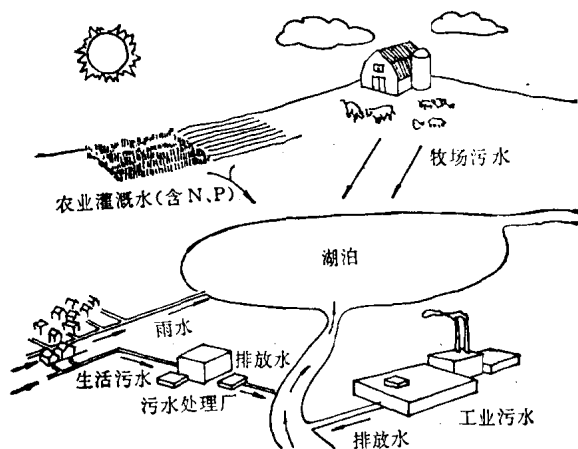


图 1—1 湖泊中氮、磷的污染源

1. 城市生活污水和工业废水中常含有一定数量的氮、磷等营养物

生活污水中含有机氮和氨态氮，其来自于人体食物中蛋白质代谢的废弃产物。新鲜生活污水中有机氮约占60%、氨氮约40%，而硝态氮仅微量或无。陈旧的生活污水或在输往污水处理厂的管道中滞留时间过长，废水中细菌可将蛋白质分解和将尿素水解，使有机氮转化成氨氮从而使氨氮比例上升。一般，

每天每人平均产生16克氮废弃物。生物污水中氮的浓度与耗水量成反比。据报导,美国城市污水含氮量为 20~85mg/L (见表 1—1)。

表 1—1 美国城市生活污水中氮含量, mg/L

氮 形 态	浓	中等	淡
有 机 氮	50	25	12
氨 态 氮	35	15	8
总 氮	85	40	20

生活污水还含相当量的磷。每人每天的代谢废物中含磷 2 克。由于人类从50年代初开始大量使用洗涤剂,目前每人每天因洗涤剂来源排放的磷也已达 2 克。

不少工厂在生产过程中会产生含氮、磷的废水。如焦化厂、炼焦废水、化肥厂、石化厂、腈纶厂、纺织印染厂、制药厂等废水中均含有大量氮。食品加工、发酵、鱼品加工、化肥工业、洗涤剂、金属抛光等工厂的废水中含有大量的磷。

城市污水和工业废水经生化处理后,虽然有一部分氮、磷被同化合成、构成微生物细胞,剩余的大部氮、磷随出水排入河道,这是城市附近河道中氮、磷的主要来源。

2. 农田肥料和动物粪尿

农田中施用的氮、磷肥料,除一部分真正被农作物吸收利用外,相当部分通过雨水冲淋进入河道。随着集约化农业的发展,化肥施用量以每年10%速率递增。即使是有机肥料也可能经微生物分解,成为可溶性无机盐,然后进入地下水或江河湖泊。家畜家禽的废弃物和排泄物,也会大量进入水体。如以单位个体计,牛排泄物的污染量约为人体排泄物污染量的 4 倍。

据美国东部对伊利湖的调查,每天排入湖内的各种来源的

磷酸盐数量见表 1—2，从中可以看出各种来源的相对比例，其中洗涤剂可占一半左右，可见开发和推广不含磷洗涤剂对削减磷污染量的重要性。

表 1—2 伊利湖磷污染来源

污 染 源	磷酸盐(磅/天)
农村雨水带入	20000
城市使用洗涤剂的污水	70000
人排泄物	30000
城市雨水	6000
工业废水排放	6000
合 计	132000

三、氮磷污染的危害性

1. 水体的氮污染

工业生产过程中排放的含氮废水及生活污水排入受纳水体、土壤中的氮肥随雨水冲淋入江河，对水体带来的危害性表现在：

(1)造成水体的富营养化现象。富营养化水体会使某些藻类恶性繁殖，出现所谓的“水华”(bloom)。这些藻类往往有一股腥味，使水质下降。其中的一些藻类的蛋白类毒素，可富集在水产生物体内，并通过食物链使人中毒。大量藻类同时死亡时会耗去水中的氧，从而引起鱼类的大量死亡。

(2)增加了给水处理的成本。例如在水厂加氯时，原水中氮的存在会使加氯量大大增加(每克 $\text{NH}_3\text{-N}$ 须增加8~10克 Cl_2)。含有大量单细胞藻体的源水，为了脱色，除臭、除味而使化学

絮凝剂投量成倍增加。藻体会造成滤池堵塞，使滤池的反冲次数随之增加。

(3) 还原态氮排入水体会因硝化作用而耗去水体中大量的氧，造成水体黑臭。一个氨态氮氧化成硝态氮需耗去四个氧。按重量比，耗氧重量为氨态氮重量的4.57倍。因此水体中氨氮浓度成为评价水体污染程度的一个极重要的指标。对水体有机污染的程度，上海市自来水公司根据多年的实践经验，提出按水体中氨氮实测值与溶解氧饱和百分率的比值即污染指数进行评价。计算公式为：

$$\text{污染指数} = \frac{\text{氨氮实测值, mg/L}}{\frac{\text{溶解氧实测值}}{\text{实测水温时的溶解氧饱和值}}} + 0.4 \quad (1-1)$$

式中：0.4——修正系数

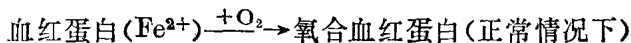
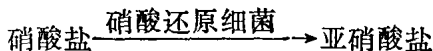
当污染指数 ≥ 5 时，水体就出现黑臭现象，表明水质受到了严重污染，污染指数 ≥ 7.5 时，表明水质受到极严重污染，黑臭加重。上海的黄浦江水质，正是由于氨态氮浓度逐年上升使黑臭逐年加重。表1—3为采用公式(1—1)数值评价黄浦江水体逐年变化的情况。

表 1—3 历年来黄浦江水体的黑臭情况*

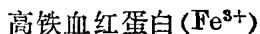
年 份	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972
黑臭天数	22	33	58	29	25	49	33	13	24	38
年 份	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982
黑臭天数	—	47	28	29	22	106	99	91	151	150
年 份	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992
黑臭天数	116	123	156	192	128	229	138	196	268	328

*文中数据引自上海市环保局资料及上海市环境公告

(4) 化合态氮对人及生物的毒害作用。水中氨氮超过 1mg/L 时, 即使使水生生物的血液结合氧能力降低, 超过 3mg/L 时, 可于 $24\sim 96$ 小时内使金鱼、鳊鱼死亡。若饮用 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量超过 10mg/L 的水(或 NO_3^- 50mg/L), 可引起高铁血红蛋白症。硝酸盐中毒原理研究表明婴儿胃内酸度低于成年人, 这一条件有利于硝酸还原细菌的发展, 使硝酸盐还原成有毒的亚硝酸盐。



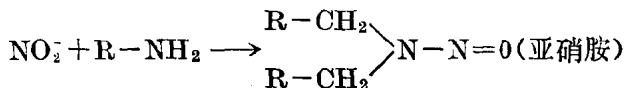
↓ 存在有亚硝酸盐 (红色)



(褐色)

(不正常, 不能带氧)

当血中高铁血红蛋白的含量达到 70% 时, 即发生窒息现象。
亚硝酸与胺作用生成的亚硝胺有致癌、致畸胎作用:



2. 水体的磷污染

磷对水体的污染主要体现在引起水体富营养化。从藻类对氮、磷需要的关系看, 磷的需要更为重要, 藻类的生长产量受磷的限制更为明显。因为水中氮的缺乏, 可以由许多能固氮的微生物(如某些固氮细菌和蓝藻)来补充。据估计, 一些湖中通过固氮微生物固定大气中的氮量, 可达湖中藻类需氮量的 50% 。

研究表明, 藻类的过度繁殖程度, 与磷酸盐含量之间存在着某些平行关系, 引起过度繁殖的那些藻类, 往往能积累大量