

国家环境保护局 科技标准司 编
环境工程科技协调委员会

环境工程治理技术丛书

生物脱氮技术

中国环境科学出版社



环境工程治理技术丛书

生物脱氮技术

国家环境保护局 科技标准司 主持
环境工程科技协调委员会

章非娟 编著

顾国维 审校

中国环境科学出版社

1992

(京)新登字089号

内 容 简 介

由于过多的氮化合物进入天然水体将恶化水体质量,危害人体健康,因此,水体氮污染问题正日益受到人们的普遍关注。本书是从生物脱氮角度研究有关问题,内容包括:绪论、生物硝化与生物反硝化、生物脱氮工艺、生物脱氮处理系统工艺设计。

本书可供环境生物、环境工程等专业的科研、设计和生产管理人员参考,也可作为大专院校教学参考书。

环境工程治理技术丛书

生物脱氮技术

国家环境保护局 科技标准司 主持
环境工程科技协调委员会

章非娟 编著

顾国维 审校

责任编辑 陈菁华

*

中国环境科学出版社出版

北京崇文区北岗子街8号

三河县宏达印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

*

1992年10月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1992年10月第一次印刷 印张: 2 7/8

印数: 1—3 000 字数: 64千字

ISBN 7-80093-162-5/X·608

定价: 2.10元

《环境工程治理技术丛书》编辑委员会

主 编 张崇华

副主编 顾国维 沈光范 刘秀茹

臧玉祥

编 委 魏 平 朱耀华 程岩法

彭志良 黄文国 蒋如质

曹凤中 宫 伟 蒋琪璘

序

解决我国的环境问题，一靠政策，二靠管理，三靠科学技术。在政策上，我国已把环境保护列为一项基本国策并制定了一系列方针政策；在管理上，我们不断总结经验，加强制度建设，强化监督管理，正在建立环境保护工作的新秩序；在科学技术上，关键是要抓好两头，一头是集中财力物力和人力，围绕解决经济建设和社会发展中迫切需要解决的环境问题的关键性技术课题，认真开展科研攻关；另一头是大力开发和普遍推广效益好、见效快、适用性强的治理污染的技术成果，提高广大环境保护工作人员的业务水平和业务素质，帮助广大企业包括乡镇企业加速实现环境保护的技术进步。这是密切科技和生产的结合，迅速提高我国防治污染水平的重要途径。

十多年来，我国各科研院所、高等院校、设计单位以及工业地区的专业部门在污染防治、环境工程技术等方面取得了许多科技成果，积累了不少经验。把这些科技成果和经验加以归纳总结使多数人掌握，可以避免环保科研工作在一水平上的重复劳动。把国内科技研究同引进先进技术有效地结合起来，有利于加速对引进技术的消化、吸收和创新。

鉴于科学技术的重要性和交流、总结经验的迫切性，国家环境保护局科技司和国家环境保护局环境工程协调委员会组织编写了这套《环境工程治理技术丛书》，在编写的体例上既不同于一般的科研成果报告，又不同于一般的教科书，

而是突出应用性和经验的总结。

本套丛书的编辑委员会承担了组织选题、编写和审稿等具体工作。丛书的内容有单元技术和设备、处理工艺技术和环境污染区域综合防治；废水、废气、废渣的处理与利用和环境影响评价等。在治理技术的编写中，一般包括国内外的技术进展，工艺技术的特点和原理，设计计算和实例介绍与分析，其中有的还包括作者对一些技术问题的讨论和看法。承担编写和审稿的同志大都是多年在第一线上从事这方面工作的专家。本套丛书共几十本，计划分批付印出版。

虽然我们力图使本套丛书深入浅出，图文并茂，具有科学性、实用性和先进性，但由于篇幅所限，每个问题的论述不可能面面俱到，加之从编写到编辑出版时间较紧，而科学技术本身又在不断发展，所以丛书中的缺点和错误在所难免，希望得到读者批评指正。

张崇华

1990年4月

目 录

第一章 绪 论	(1)
第一节 水体中的氮及其危害性	(1)
第二节 污水脱氮技术	(3)
第二章 生物硝化与生物反硝化	(13)
第一节 生物硝化	(13)
第二节 生物反硝化	(25)
第三章 生物脱氮工艺	(36)
第一节 生物脱氮处理构筑物	(36)
第二节 硝化-反硝化生物脱氮法	(38)
第三节 缺氧-好氧生物脱氮法	(41)
第四节 缺氧-好氧生物脱氮工艺的主要参数	(45)
第四章 生物脱氮处理系统工艺设计	(51)
第一节 微生物悬浮生长型生物脱氮工艺	(51)
第二节 微生物固着生长型生物脱氮工艺	(63)
第三节 生物脱氮法应用举例	(77)
问题讨论	(81)
参考文献	(81)

第一章 绪 论

第一节 水体中的氮及其危害性

氮以有机氮和无机氮两种形态存在于水体中。前者有蛋白质、多肽、氨基酸和尿素等，它们来源于生活污水、农业废弃物（植物秸秆、牲畜粪便等）和某些工业废水（如羊毛加工、制革、印染、食品加工等）。这些有机氮经微生物分解后将转化为无机氮。水中的无机氮指氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮（这三种无机氮统称为氮化合物）。它们一部分是由有机氮经微生物分解转化后形成的，还有一部分是来自施用氮肥的农田排水和地表径流，以及某些工业废水（如冶金工业的炼焦车间、化肥厂）。

氨氮在水中是以 NH_3 或 NH_4^+ 两种形式存在，即：



$$\text{动态平衡时} \quad K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (1-2)$$

式中， K_a ——离解常数；

$[\text{NH}_3]$ ——氨的浓度，(mol/L)；

$[\text{NH}_4^+]$ ——氨离子浓度，(mol/L)；

$[\text{H}^+]$ ——氢离子浓度，(mol/L)。

水中总的氨氮物料平衡式可写为

$$\text{总的氨氮浓度} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$$

根据上平衡式可以知道， NH_4^+ 在总的氨氮中所占的比例可用

下式表示:

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+](\%) &= \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]} \times 100 \\ &= \frac{100}{1 + [\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]} \end{aligned} \quad (1-3)$$

将式 (1-3) 代入式 (1-2) 可得

$$[\text{NH}_4^+](\%) = \frac{100}{1 + (K_a/[\text{H}^+])} \quad (1-4)$$

由式 (1-4) 可以看到, 水中的氨氮主要以那种形式存在是与污水的 pH 值有关。例如, 氨在 25℃ 时的离解常数 $K_a = 5.6 \times 10^{-10}$, 当水的 pH=8 时, 用式 (1-4) 计算可以知道, 此时 NH_4^+ 所占的比例为 94.6%。若水的 pH=7, NH_4^+ 所占的比例为 99.4%。可见, 在大部分污水生物处理设备中, 氨氮主要是以 NH_4^+ 的形式存在。

通常以总氮 (TKN——Total Kjeldddly Nitrogen) 来表示污水中各种氮的总量。对于城市污水, 经过二级处理后, 除部分被微生物合成细胞的氮源以外, 大部分未转化为氨氮, 如表 1-1 所示。

过多的氮化合物进入天然水体将恶化水体质量, 影响渔业发展和危害人体健康。因此, 水体氮污染问题正日益受到人们关注。氮污染的主要危害为:

1. 氨氮要消耗水体的溶解氧

氨氮随污水排入水体后, 可在硝化细菌作用下被氧化为硝酸盐, 氧化每毫克的 NH_4^+-N 为 NO_3^- , 要消化水体的溶解氧 4.57mg。因此, 污水处理厂如果仅处理到氨化的程度有时是不够的。

2. 氨氮会与氯作用生成氯胺, 并被氧化为氮

表1-1 城市污水含氮量和传统处理方法的除氮效率

氮 的 形 式	未处理 污 水 (mg/L)	一级处理出水		二级处理出水	
		(mg/L)	去除率 (%)	(mg/L)	去除率 (%)
有机氮	10~25	7~20	10~40	3~6	50~80
①溶解的	4~15	4~15	0	1~3	50~80
②悬浮的	4~15	2~9	40~70	1~5	50~80
NH_4^+-N	10~30	10~30	0	10~30	小于10
NO_2^--N	0~0.1	0~0.1	0	0~0.1	很低
NO_3^--N	0~0.5	0~0.5	0	0~0.5	很低
TKN	15~50	15~40	5~25	10~40	25~55

当以含有较高浓度氮氮的水体作水源，或对含氮氮量较高的污水厂出流进行消毒时，要增加氯消耗量。

3. 氮化合物对人和生物有毒害作用

氮会影响鱼鳃的氧传递，浓度较高时甚至使鱼类死亡。硝酸盐和亚硝酸盐有可能转化为亚硝胺，而亚硝胺是致癌、致变和致畸物质，对人体有潜在威胁。

4. 加速水体的“富营养化”过程

水体富营养化后，藻类的迅速繁殖将降低水的质量，主要表现为：①进行水处理时，由于滤池易被堵塞，缩短了冲洗周期，增加水处理费用；②影响水上运动；③由于藻类的代谢，使水具有色和气味，影响感观；④蓝绿藻产生的毒物危害鱼和家畜；⑤由于藻类的腐烂引起溶解氧的大量消耗。

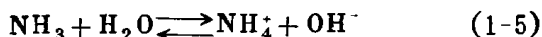
第二节 污水脱氮技术

完全处理的生物处理过程，可使污水中的有机氮、氨氮

转化为硝态氮 ($\text{NO}_3^- - \text{N}$)。硝态氮随污水排入水体后, 虽然不会再消耗水中的溶解氧, 但是, 并未能从污水中去除氮。因此, 当水体不允许排入大量氮化合物时, 还需要进行脱氮处理。近半个世纪来, 人们对转化和去除污水中的氮进行了大量的工作。下面就其中四种常见的方法作简单介绍。

一、吹脱法

如前所述, 污水中的氨氮是以铵离子 (NH_4^+) 和游离氨 (NH_3) 两种形式保持平衡状态而存在。其平衡关系如式 (1-5) 所示:



这一平衡关系受 pH 值影响, 当 pH 值高时, 平衡向左移动, 游离氨 (NH_3) 占的比例较大, 氨氮易于逸出。此时让污水流过吹脱塔, 便可使氨从污水中逸出, 达到脱氮目的。污水处理中一般控制 pH 值在 10.5 左右。

吹脱法脱氮处理流程如图 1-1 所示。

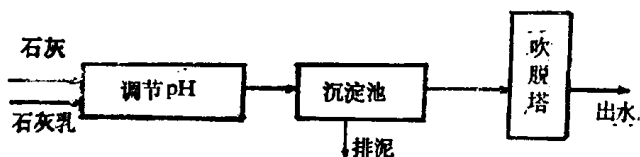


图 1-1 吹脱法脱氮处理流程

吹脱法的优点是: ①最为经济且操作简便; ②容易控制除氮效果稳定。问题是: ①气温低时除氨效率不高; ②若以石灰调整污水的 pH 时, 吹脱塔内易生成水垢; ③大量游离氨的逸出会造成二次污染。据研究, 当原水中游离氨浓度在 $10 \sim 40 \text{mg/L}$ 时, 吹脱塔排气中 NH_3 浓度在 15mg/L 以下,

表1-2 各种方法处理氮化合物的比较〔8〕〔6〕

处理方法	氮 化 合 物			总氮去除率 (%)	优 点	缺 点
	有机氮	$\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-\text{-N}$			
传统处理方法						
1. 一级处理	去除 10~20%	无 效	无 效	5~10	去除悬浮物效果好	脱氮效果不好
2. 两级处理	去除 15~50%	去除率小于10%	去除率很低	10~30	是一种较经济的方法 除有机物的方法	脱氮效果不理想
生物处理过程						
1. 细菌同化	无 效	去除 40~70%	去除效率很低	30~70	反硝化-硝化(或硝化-反硝化)脱氮法比较经济, 可同时去除部分的磷, 可运用于较宽的温度范围, 脱氮效果较好	不能100%的脱毒物敏感
2. 反硝化	无 效	无 效	80~90%	70~95		
3. 硝化	去除 10~50%	转化为 NO_3^-	无 效	5~20		
4. 回收藻类	部分转化为 $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$	转化为细胞物质	转化为细胞物质	50~80	可同时除磷和除氮	不太经济, 存在藻的去除和处置问题, 要求较好的气候条件

续表

处理方法	氮 化 合 物			总氮去除率 (%)	优 点	缺 点
	有机氮	$\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-\text{-N}$			
化学处理法						
1. 折点加氯	不一定	去除 90~100%	无效	80~95	可以达到很高的脱氮效果, 可与其他物化处理方法一起使用	所需费用与原水含氮浓度有关, 增加污泥量, 可能产生有机氯化物和氯胺类化合物
2. 化学混凝	去除 50~90%	去除效率 很低	去除效率 很低	20~30	可以去除有机氮, 同时可去除磷	脱氮效果不够理想, 污泥量较大
3. 活性炭吸附	去除 30~50%	去除效率 很低	去除效率 很低	10~20	可去除溶解有机物	脱氮效果不好
4. 氮离子选择交换	去除效率 很低	去除 80~97%	无效	70~95	去除 $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ 效果好	用于城市污水处理不经济, 要求较高程度的预处理, 有再生液处理问题
5. 硝酸根离子交换	去除效率 很低	去除效率 很低	去除 75~90%	70~90	去除 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 效果较好	用于城市污水处理不经济, 要求较高程度的预处理, 有再生液处理问题

续表

处理方法	氮 化 合 物			总氮去除率 (%)	优 点	缺 点
	有机氮	$\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$	$\text{NO}_3\text{-N}$			
物理方法						
1. 吹脱法	无 效	去 除 60~90%	无 效	50~90	相当经济, 处理效果较好, 无污泥与废液的处理和处置问题	只能处理 $\text{NH}_3\text{-N}$, 处理效果受气温影响, 氨吹脱于大气可能造成空气污染, 对低湿地可能空气入口处结冰, 有结垢问题
2. 电渗析	100% 去除悬浮有机氮	去 除 30~50%	去 除 30~50%	80~90	是一种脱盐的好方法, 可用于处理污水以得到饮用水	用于处理城市污水不经济, 要求预处理, 有碳酸盐在膜上沉积和膜污染问题, 有盐水处理问题
3. 过滤法	去 除 30~100% 悬浮有机物	去除率很低	去除率很低	20~40	可作为离子交换法脱氮和电渗析的预处理	脱氮效果不理想
4. 反渗透	100% 去除悬浮有机氮	去 除 60~90%	去 除 60~90%	80~90	脱氮效果好	用于处理城市污水不经济, 有膜污染问题和废液处置问题

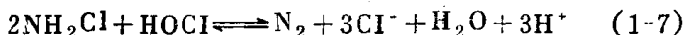
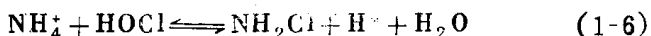
续表

处理方法	氮 化 合 物			总氮去除率 (%)	优 点	缺 点
	有机氮	$\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-\text{-N}$			
土地处理						
1. 农田灌溉	转化为 $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$	转化为 NO_3^- 和 植物的氮	转化为 N_2 和植物的 氮	60~90	植物生长季节处 理效果好, 可利用 肥效	是否经济取决于可利用 的土地, 要求较适宜气 候, 过量使用可能使附近 的水井、河流、水库中的 NO_3^- 增加
2. 快速渗滤	转化为 $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$	转化为 NO_3^-	转化为 N_2	30~80		
3. 慢速渗滤	转化为 $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$	转化为 NO_3^- 和植 物的氮	转化为 N_2 和植物的 氮	70~90		

任其扩散不致于有大的危害。

二、折点加氯法

折点加氯法脱氮是利用游离氯与污水中的氨作用，生成氮气而去除污水中的氮，如式 (1-6)、式(1-7)所示：



根据式 (1-6)、式 (1-7)，每毫克的 NH_4^+-N 被氧化为氮气，至少需要7.5mg的氯。

折点加氯法的优点是在除氮的同时，还可以起到杀菌作用和使一部分有机物无机化。但处理后出水中残留有氯，直接排入水体对鱼类会有影响，必须附设去除余氯的工艺设施（如活性炭过滤）。处理流程如图1-2所示。

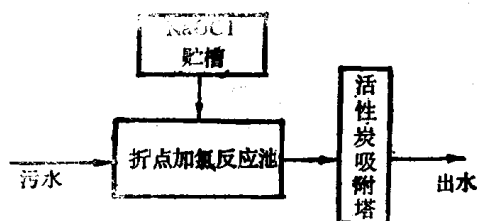


图1-2 折点加氯法脱氮处理工艺流程

三、选择离子交换法

常规的离子交换树脂不具备对氨离子的选择性，故不能用以从污水中去除氮。目前常用斜发沸石（Chinoptilolite）作为除氨的离子交换体。沸石是一种天然的离子交换物质，它对氨离子的选择优于钙、镁和钠等的离子。沸石离子交换法的优点是用过的再生液脱氨后可以重复利用，再生液中的

氨可以以游离氨 (NH_3) 或分子氮 (N_2) 形式排放大气,也可以成氨溶液回收后作肥料。缺点是要求有澄清或过滤等预处理设备。

离子交换法脱氮处理工艺流程如图1-3所示。

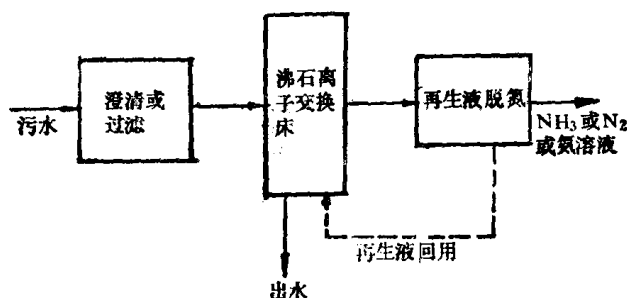


图1-3 离子交换法脱氮处理工艺流程

四、生物法脱氮

生物脱氮是污水中的含氮物质,在微生物作用下逐步转化为氮气的方法。生物脱氮的优点是处理效果好、处理过程稳定可靠、操作管理较方便。生物脱氮将于后面详细讨论,在此不另赘述。

各种处理方法的脱氮效率及优缺点归纳于表1-2。其中电渗析、反渗透、电解法、蒸馏法等方法,由于处理成本很高,除特殊情况外,很少使用。

五、四种脱氮方法的费用比较

表1-3 为上面介绍的四种主要脱氮方法在不同处理能力时所需的费用。表中所列费用包括基建费、运行费和维修费。

鉴于我国在脱氮方面工作开展还不多,目前国内尚无各