

胡筱敏 主编



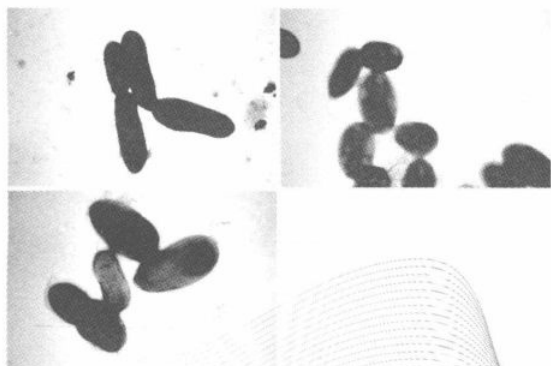
水体污染  
控制与治理  
科技重大专项

# 污水生物脱氮技术

WASTEWATER  
BIOLOGICAL  
NITROGEN  
REMOVAL  
TECHNOLOGY

胡筱敏 主编

# 污水生物脱氮技术



WASTEWATER  
BIOLOGICAL  
NITROGEN  
REMOVAL  
TECHNOLOGY



化学工业出版社

· 北京 ·

全书共6章,主要介绍了我国水环境氨氮污染现状及水体氨氮污染的危害;常见的物理、化学和生物脱氮方法;电凝聚强化生物脱氮技术的原理、工艺和实际应用;高效脱氮微生物强化生物脱氮技术的机理和污水处理厂的实际应用;基于抑制剂(甲酸和联氨)控制的短程硝化反硝化技术;短程反硝化脱氮除磷工艺的启动、影响因素和机理。

本书适用于环境科学与工程、市政工程、污水处理等领域的工程技术人员、科研人员、管理人员,高等学校环境科学与工程、市政工程相关专业师生。

### 图书在版编目(CIP)数据

污水生物脱氮技术/胡筱敏主编. —北京:化学工业出版社, 2019.9  
ISBN 978-7-122-34678-0

I. ①污… II. ①胡… III. ①污水处理-生物处理-反硝化作用 IV. ①X703.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第119398号

---

责任编辑:赵卫娟 仇志刚  
责任校对:杜杏然

文字编辑:汲永臻  
装帧设计:史利平

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)  
印 装:三河市航远印刷有限公司  
710mm×1000mm 1/16 印张22½ 彩插10 字数453千字  
2020年1月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:128.00元

版权所有 违者必究

# 编写人员名单及分工

主 编 胡筱敏

副主编 李 亮 赵 鑫

第 1 章	绪论	胡筱敏			
第 2 章	脱氮技术介绍	李 亮			
第 3 章	电凝聚强化生物脱氮技术	李 亮	钱光升		
第 4 章	高效脱氮微生物强化生物脱氮技术	赵 鑫	刘 芳		
第 5 章	基于抑制剂控制的短程硝化反硝化技术	胡筱敏	李 亮	李 娜	
第 6 章	短程反硝化除磷脱氮工艺与微生物特性	胡筱敏	李 亮	李 微	

# 前言

随着我国经济与科技的快速发展，水资源短缺、水环境污染问题日益突出。据《全国水资源综合规划》，目前全国多年平均总缺水量为536亿立方米。我国经济快速增长的同时，污水处理工艺却落后和滞后，导致我国污水排放总量居世界首位，这更加剧了水资源不足的问题。目前，我国氨氮污染排放量已远远超出受纳水体的环境容量，这一问题成为地表水体氨氮超标的主要原因。“十二五”期间国家将氨氮作为新的约束性指标，并纳入污染物总量控制指标体系。要解决氨氮废水的污染问题，除了从根源上控制排放以外就是开发更经济有效的治理方法和途径，在此背景下，国内外环保工作者经过几十年的不懈努力，使常见的污水脱氮技术得到了有效的开发，取得了一系列具有使用价值的研究成果。本书是编著者参阅了一些文献资料编著而成的，其目的是通过对含氮废水（包括生活和工业含氮废水）新型处理技术的汇总，对其中行之有效的办法起到传播和推广的作用。

本书第1章介绍了我国水环境氨氮污染现状、水体中氨氮污染物的危害；第2章介绍了常见的物理、化学和生物脱氮方法；第3章介绍了电凝聚强化生物脱氮技术的原理、工艺和实际应用；第4章介绍了高效脱氮微生物强化生物脱氮技术的机理和污水处理厂的实际应用；第5章介绍了基于抑制剂（甲酸和联氨）控制的短程硝化反硝化技术；第6章介绍了短程反硝化除磷脱氮工艺的启动、影响因素和机理。

本书在编写过程中参考了一些专著和相关的资料，在此对这些著作的作者表示感谢。

由于编者技术水平有限、经验不足，加上成书时间仓促，书中某些论点虽经反复试验推敲，仍难免有不妥甚至疏漏之处，真诚地希望广大读者、专家予以批评指正。

编者

2019年9月

<b>第 1 章</b>	<b>1</b>
<b>绪论</b>	
1.1 我国水环境氨氮污染现状 .....	1
1.2 水体中氨氮污染物的危害 .....	3
1.3 含氮污染物在水体中的迁移转化 .....	4
参考文献 .....	5
<b>第 2 章</b>	<b>7</b>
<b>脱氮技术介绍</b>	
2.1 物理化学脱氮 .....	7
2.1.1 折点氯化法 .....	7
2.1.2 离子交换法 .....	7
2.1.3 吹脱法 .....	8
2.1.4 化学沉淀法 .....	8
2.1.5 其他处理方法 .....	9
2.2 生物脱氮 .....	9
2.2.1 传统生物脱氮技术 .....	9
2.2.2 新型生物脱氮技术 .....	13
2.2.3 新型脱氮微生物 .....	21
参考文献 .....	22
<b>第 3 章</b>	<b>27</b>
<b>电凝聚强化生物脱氮技术</b>	
3.1 电凝聚强化 SBR 生物硝化试验研究 .....	27

3.1.1	材料和试验方法 .....	28
3.1.2	电凝聚强化技术条件优化 .....	29
3.1.3	电场和铁离子对硝化的影响 .....	32
3.1.4	酶活性 .....	36
3.1.5	硝化速率 .....	37
3.1.6	微生物群落结构 .....	40
3.2	电凝聚强化 SBR 生物反硝化试验研究 .....	43
3.2.1	材料和试验方法 .....	44
3.2.2	电凝聚强化技术条件优化 .....	45
3.2.3	电场和铁离子对反硝化的影响 .....	48
3.2.4	反硝化速率 .....	53
3.2.5	酶活性与 $N_2O$ 和 $N_2$ 的产生 .....	55
3.2.6	微生物群落结构 .....	57
3.3	电化学 A/O-MBR 处理油页岩干馏废水的驯化试验研究 .....	60
3.3.1	启动方式及运行工况 .....	61
3.3.2	驯化期两套系统污泥特性的研究 .....	62
3.3.3	驯化期污染物去除效果 .....	68
3.3.4	微生物群落的研究 .....	71
	参考文献 .....	80

## 第 4 章

87

### 高效脱氮微生物强化生物脱氮技术

4.1	高效好氧反硝化菌富集及强化脱氮 .....	87
4.1.1	高效好氧反硝化菌富集 .....	87
4.1.2	高效好氧反硝化菌脱氮性能 .....	89
4.1.3	高效好氧反硝化菌强化脱氮 .....	96
4.2	高效异养硝化菌富集及强化脱氮 .....	105
4.2.1	高效异养硝化菌富集 .....	105
4.2.2	高效异养硝化菌脱氮性能 .....	107
4.2.3	高效异养硝化菌强化脱氮 .....	115
4.3	传统硝化菌高效富集及强化脱氮 .....	135
4.3.1	传统硝化菌高效富集 .....	135
4.3.2	传统硝化菌脱氮性能 .....	152
4.3.3	传统硝化菌强化脱氮 .....	160
4.4	复合高效脱氮微生物强化处理低 C/N 生活污水 .....	172

4.4.1 污水处理厂原始运行效果	172
4.4.2 低硝化效果分析及升级改造方案	175
4.4.3 复合脱氮微生物强化脱氮性能分析	176
参考文献	186

## 第 5 章

194

### 基于抑制剂控制的短程硝化反硝化技术

5.1 甲酸与联氨对 AOB 及 NOB 关键酶活性影响的 MOE 模拟	195
5.1.1 甲酸对 AOB 及 NOB 关键酶活性影响的 MOE 模拟	195
5.1.2 联氨对 AOB 及 NOB 关键酶活性影响的 MOE 模拟	201
5.2 利用甲酸控制短程硝化	202
5.2.1 不同甲酸浓度对短程硝化的影响	202
5.2.2 SBR 中甲酸对短程硝化的持续性影响	204
5.2.3 生物相及活性污泥电镜检测	209
5.2.4 系统活性污泥 16S rRNA 高通量测序分析	211
5.2.5 甲酸对短程硝化的抑制机制分析	221
5.3 利用联氨控制短程硝化	225
5.3.1 不同联氨浓度对短程硝化的影响	225
5.3.2 生物相及活性污泥电镜检测	227
5.3.3 系统活性污泥 16S rRNA 高通量测序分析	228
5.3.4 联氨对短程硝化的抑制机制分析	239
5.4 甲酸-联氨联合控制短程硝化	241
5.4.1 不同甲酸、联氨投加方式对短程硝化的影响	241
5.4.2 甲酸、联氨联合控制短程硝化	242
5.4.3 活性污泥电镜检测	243
5.4.4 系统活性污泥 16S rRNA 高通量测序分析	245
5.5 MBBR 中的短程硝化实验	251
5.5.1 MBBR 中抑制剂对短程硝化反硝化的影响	251
5.5.2 MBBR 中短程硝化反硝化处理油页岩干馏废水	264
参考文献	282

## 第 6 章

285

### 短程反硝化除磷脱氮工艺与微生物特性

6.1 短程硝化系统启动及影响因素	285
6.1.1 短程硝化系统启动	285

6.1.2	温度影响	289
6.1.3	pH 影响	291
6.1.4	SRT 影响	296
6.1.5	DO 影响	299
6.2	短程反硝化除磷系统启动及影响因素	302
6.2.1	短程反硝化除磷系统启动	302
6.2.2	pH 影响	306
6.2.3	SRT 影响	310
6.2.4	温度影响	315
6.2.5	电子受体影响	319
6.3	A <sup>2</sup> N-SBR 系统除磷脱氮及反硝化除磷机理	322
6.3.1	A <sup>2</sup> N-SBR 处理效果	322
6.3.2	短程反硝化除磷机理	326
6.4	微生物特性	333
6.4.1	短程反硝化聚磷菌分离纯化	334
6.4.2	生理生化试验	335
6.4.3	释磷吸磷试验	338
6.4.4	短程反硝化聚磷菌分子生物学鉴定	340
	参考文献	349

### 1.1 我国水环境氨氮污染现状

在我国，水资源问题不仅仅是非常重要的环境问题，也往往产生深刻的经济和社会影响。我国水资源问题主要表现在三个方面，即人均占有量低、分布不均以及污染严重。首先，据统计，我国水资源总量约为 2.95 万亿立方米，居世界第 6 位，但是我国人口众多，人均水资源占有量不到  $2200\text{m}^3$ ，约为世界平均水平的  $1/4$ ，仅居世界第 110 位，被列为 13 个贫水国家之一<sup>[1]</sup>。除去难以利用的洪水径流以及分散在偏远地区的地下水资源，我国可利用的淡水资源量则更少，仅为 11000 亿立方米左右，人均可利用水资源量约为  $900\text{m}^3$ 。其次，在我国，水资源分布呈现出南方水多而北方水少、沿海水多而西北部水少的特点。我国水资源补给的主要来源是降水，但是我国的降水具有十分明显的季度和年度上的差别，夏季降水明显多于其他季节，不同年份的降水量也有非常大的差异。最后是水资源质量问题，我国水土流失面积巨大，水土流失的结果是河流含沙量大，水质较差。另外，随着工业化以及城市化进程的发展，我国各类污水排放量逐年攀升，水源的污染问题也严重地影响着我国的水资源质量。

随着水资源短缺问题与社会发展之间的矛盾加剧，水污染的治理日益受到人们的关注。近年来，地表水污染控制取得了很大的进步，“十一五”期间环境保护工作取得积极进展。在国民经济快速发展的同时，化学需氧量（COD）的排放得到有效控制，地表水环境的质量总体有所改善。“十五”后期，氨氮对水质的影响与高锰酸盐指数基本持平，“十一五”前期氨氮已经成为影响地表水质的首要指标，也是各类型氮中危害影响最大的一种形态。

“十五”期间，我国氨氮排放总量呈现逐年上升的趋势。“十一五”时期，氨氮排放总量开始有所下降，但仍未能达到“十五”初期的水平。2007 年我国氨氮排放总量约相当于环境容量的 4 倍。在我国，氨氮的排放量远远超出受纳水体的环境容量，且污染负荷压力大，导致地表水体氨氮严重超标，目前氨氮已经超过 COD 成为影响地表水环境质量的首要指标<sup>[2]</sup>。“十二五”将氨氮纳入污染减排控制性指标中，对污水处理厂进行升级改造，并且抓住化工、造纸、食品加工、纺织、黑色

冶金及石化等重点行业，辅以农业源污染的防治，较大程度地改善了目前我国水质氨氮超标的现象，并且减轻了湖库内氨氮和总氮的负荷。然而，在未来的一段时间内，我国经济仍将处于城市化和工业化快速发展的阶段，污染物的排放量增长压力十分巨大，环境容量相对不足与氨氮排放量大的矛盾仍然难以得到根本性缓解。

据中国环境统计年报，2014年全国废水排放量为716.2亿吨，比上年增加2.99%，其中工业废水排放量为205.3亿吨，城镇生活污水排放量为510.3亿吨，集中式污染治理设施（不含城镇污水处理厂）废水排放量为0.6亿吨。2001~2014年全国废水及其主要污染物排放情况见表1-1<sup>[3-5]</sup>。

表 1-1 2001~2014 年全国废水及其主要污染物排放情况

项目 年度	废水排放量/亿吨					化学需氧量排放量/万吨					氨氮排放量/万吨				
	合计	工业源	农业源	城镇生活源	集中式	合计	工业源	农业源	城镇生活源	集中式	合计	工业源	农业源	城镇生活源	集中式
2001	433.0	202.7	—	230.3	—	1404.8	607.5	—	797.3	—	125.2	41.3	—	83.9	—
2002	439.5	207.2	—	232.3	—	1366.9	584.0	—	782.9	—	128.8	42.1	—	86.7	—
2003	460.0	212.4	—	247.6	—	1333.6	511.9	—	821.7	—	129.7	40.4	—	89.3	—
2004	482.4	221.1	—	261.3	—	1339.2	509.7	—	829.5	—	133.0	42.2	—	90.8	—
2005	524.5	243.1	—	281.4	—	1414.1	554.7	—	859.4	—	149.8	52.5	—	97.3	—
2006	536.8	240.2	—	296.6	—	1428.2	542.3	—	885.9	—	141.3	42.5	—	98.8	—
2007	556.8	246.6	—	310.2	—	1381.8	511.0	—	870.8	—	132.4	34.1	—	98.3	—
2008	571.7	241.7	—	330.0	—	1320.7	457.6	—	863.1	—	127.0	29.7	—	97.3	—
2009	589.7	234.5	—	355.2	—	1277.5	439.7	—	837.8	—	122.6	27.3	—	95.3	—
2010	617.3	237.5	—	379.8	—	1238.1	434.8	—	803.3	—	120.3	27.3	—	93.0	—
2011	659.2	230.9	—	427.9	0.4	2499.8	354.8	1186.1	938.8	20.1	260.5	28.1	82.7	147.7	2.0
2012	684.8	221.6	—	462.7	0.5	2423.8	338.5	1153.8	912.8	18.7	253.5	26.4	80.6	144.6	1.9
2013	695.4	209.8	—	485.1	0.5	2352.8	319.5	1125.8	889.8	17.7	245.7	24.6	77.9	141.4	1.8
2014	716.2	205.3	—	510.3	0.6	2294.6	311.3	1102.4	864.4	16.5	238.5	23.2	75.5	138.1	1.7

注：1. 自2011年起环境统计中增加农业源的污染排放，包括种植业、水产养殖业和畜禽养殖业排放的污染物。

2. 集中式污染治理设施排放量指生活垃圾处理厂和危险废物（医疗废物）集中处理厂垃圾渗滤液废水及其污染物的排放量。

氨氮在七大水系中出现的频率都非常高，是一类主要的超标污染物，氨氮污染导致的是全国的污染问题。依据近年重点流域水污染防治专项规划考核的结果，重点流域的氨氮污染均比较严重，海河、辽河、三峡库区以及上游、黄河中上游等流域大部分断面的氨氮超标，太湖、巢湖、滇池等流域氨氮的达标率也比较低。我国含氮废水的来源广泛而且排量较大，主要包括三部分，分别是工业源、农业源和城镇生活源。

工业源中的氨氮污染物主要来自化工、金属冶炼、石化、农副食品、纺织等行业。不少工业废水中的进水 COD 偏高，而且难降解 COD 比例过高，易降解有机碳源仅占 COD 的 10% 左右，可利用的碳源不能满足生物脱氮需求，这些都造成工业废水处理厂的出水氨氮和总氮达标比较困难。

大部分的农业污染是面源性的，主要包括肥料、农药和动物粪便等。化肥的大量使用对于我国农业产量的提高起到了非常重要的作用，但是也对生态环境和食品安全造成了严重的威胁。据统计，我国化肥使用量从 1980 年的 1269.4 万吨已经上升到 2010 年的 5561.7 万吨；国家统计局数据显示，我国每公顷耕地化肥使用量从 1980 年的 128kg 增长到 2010 年的 457kg，接近世界平均化肥使用强度的 4 倍。在化肥使用量大量增加的同时，我国的化肥利用率较低而且呈现下降趋势。例如，徐新朋<sup>[6]</sup>的研究认为我国氮肥的利用率为 40%，而李凯<sup>[7]</sup>的研究表明，我国氮肥的利用率为 35%。过剩的氮肥将会通过径流、土壤残留、挥发等途径对水体、土壤以及大气造成污染<sup>[8-10]</sup>。

生活污水中的污染物质主要来源于居民生活中使用的各类洗涤剂污水以及垃圾、粪便等，多为无毒的无机盐类污染，生活污水中所含氮、磷、硫多，致病细菌也多。人类生活过程中产生的污水是水体的主要污染源之一，主要是粪便和洗涤污水。城市每人每日排出的生活污水量约为 150~400L，与居民的生活水平密切相关。随着人们生活水平的提高，生活污水排放量不断增加，城镇生活源氨氮污染物排放量逐年上升。

## 1.2 水体中氨氮污染物的危害

水体中的氨氮以氨 ( $\text{NH}_3$ ) 或铵离子 ( $\text{NH}_4^+$ ) 形式存在，是各类型氮中危害影响最大的一种形态，是水体受到污染的标志，其对水生态环境的危害表现在多个方面。如果含氨氮的废水不经处理直接排入自然水体，不仅会造成水体富营养化、黑臭，而且将会增加处理的难度和成本，甚至对人群和生物产生毒害作用。与 COD 一样，氨氮也是水体中的主要耗氧污染物，完全氧化 1mg 氨氮约需 4.6mg 溶解氧，这对水质改善和保护十分不利。氨氮的氧化分解要消耗水中的溶解氧，会使水体发黑发臭。

氨氮中非离子态的氨是造成水生生物毒害的主要因素，其毒性是铵盐的几十倍，对水生生物有比较大的毒害作用。在氧气充足的情况下，氨氮可被微生物氧化为亚硝酸盐氮，进而分解为硝酸盐氮，硝酸盐进入人体后，在肠胃中被还原成亚硝态氮，会引起高铁血红蛋白症（“蓝婴疾病”），其含量达到一定时甚至会有“三致”作用，严重地危害生态系统和人类的健康<sup>[11-13]</sup>。

氨氮作为水体中的营养类物质，可以为藻类的生长提供营养源，但是会增加水体富营养化发生的概率。在自然水体中，藻类受到水体中氮和磷的限制不会过度生

长, 即使有少量的氮、磷排入, 也会在水体的自净作用下被除去, 但是当排入的污染物导致水中氮含量超过  $0.2\text{mg/L}$ 、磷含量超过  $0.02\text{mg/L}$  时就会造成藻类过度生长, 大量繁殖的藻类迅速覆盖水面, 导致水中生物难以进行光合作用, 水体溶解氧含量降低, 大量水生生物因缺氧而死亡, 进而影响水体色度、透明度、浑浊度等, 而且水体富营养化还会导致水中硝酸盐和亚硝酸盐的含量明显上升, 经过食物链的传递作用, 最终影响人类及其他生物的健康。

### 1.3 含氮污染物在水体中的迁移转化

污染物进入水体之后, 随着水体的迁移运动、污染物的分散、污染物质的衰减转化, 使污染物在水中得到稀释和扩散, 最终降低污染物在水体中的浓度。这种浓度降低的过程包括物理、化学和生物过程, 其中物理过程主要表现在对流、扩散和弥散等, 化学过程主要表现在物质由于化学反应在水体中的变化规律; 生物过程则是污染物在微生物的作用下发生的变化过程。水污染系统中氮主要以四种形态存在, 即有机氮、硝态氮、氨态氮和亚硝态氮。含氮污染物的迁移转化过程中, 在微生物的催化作用下发生氨化作用、硝化作用、反硝化作用和硝酸盐还原作用, 使各种状态的氮互相转换, 与此同时还进行着植物的吸收、土壤的吸附和氨气、氮气及二氧化氮气体的溢出。

① 吸附 吸附是环境中的含氮污染物质迁移的重要过程, 反映了化学物质与土壤沉积物之间的相互作用以及发生的规律。吸附效果主要由含氮污染物种类和土壤特性决定, 不同的污染物其吸附能力是不一样的, 与 pH 值、污染物结构及其物理、化学性质有关。污染物的吸附能力受到其自身物理性质、化学性质以及土壤类型等条件的共同影响。例如在多级蚯蚓生态滤池中, 由于人工土颗粒和蚓粪颗粒表面均带有负电荷, 带正电的  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  很容易被填料颗粒吸附截留, 而硝态氮和亚硝态氮由于带负电, 则不能被带负电的填料颗粒吸附<sup>[14]</sup>。R. A. Mohedano 等<sup>[15]</sup>认为碱性条件下正磷酸盐和氨氮可以生成沉淀物, 例如  $\text{CaNH}_4\text{PO}_4$  和  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , 该过程同样加快了氮在土壤表面的沉降和吸附。腐殖质也可能改变吸附物的表面吸附位和特性, 它能够压缩有机物从而促进其吸附到矿物表面。

② 植物吸收 植物降解中, 由于具有庞大的叶冠和根系, 在水体或土壤中会与环境之间进行复杂的物质交换和能量交换, 对维持生态环境的平衡有重要作用。植物修复受污染的水环境主要有 3 种机制: a. 植物直接吸收有机污染物后转移或分解; b. 植物释放分泌物和特定酶降解土壤环境中的有机污染物; c. 植物促进根际微生物对土壤环境中有机污染物的吸收或转化利用。目前, 有关学者研究在富营养化水域表面以浮床技术种植粮油、蔬菜、花卉等各种适宜的陆生植物, 能够在农产品生产和水域景观美化的同时, 通过其吸收利用和吸附作用, 富集并且去除水体中过多的氮、磷元素, 以达到变害为宝、化害为利、净化水质且使水体产生良性循

环的目的<sup>[16-20]</sup>。

③ 生物降解 生物转化在含氮污染物的降解中起着极为重要的作用。传统的微生物降解理论中,脱氮通过硝化和反硝化两个过程来完成——有机氮分解为氨氮后,氨氮由自养硝化细菌在好氧的条件下转化为硝态氮,然后在缺氧的条件下通过异养的反硝化菌将硝态氮还原为氮气进行去除。随着研究的深入,涌现出多种新型的脱氮理论:厌氧氨氧化——厌氧条件下,微生物可以直接以  $\text{NH}_4^+$  为电子供体,以  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  作为电子受体,将  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  转变成  $\text{N}_2$ ; 同步硝化反硝化——异养硝化菌可利用氨单加氧酶 (AMO) 将氨氮氧化为羟胺,羟胺可以在一类异养硝化菌的作用下转化为亚硝酸盐或氧化二氮,在好氧的条件下,异养硝化的羟胺氧化还原酶 (HAO) 可将羟胺转化为亚硝酸盐氮及少量氧化二氮,在厌氧或微好氧情况下将羟胺转化为氧化二氮。其中,在微生物降解过程产生的硝酸盐和铵盐等可以被植物吸收利用。生物降解过程的主要影响因素有水温、溶解氧浓度、有机与无机营养物质、悬浮物与沉积物、污染物的浓度以及生物的量等。氮元素的生物转化过程见图 1-1。

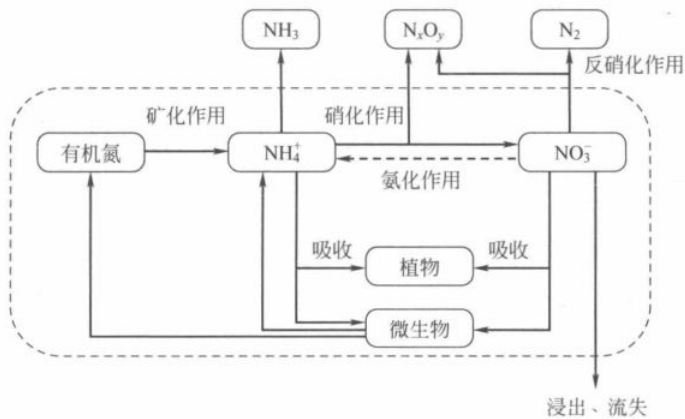


图 1-1 氮元素的生物转化过程

## 参考文献

- [1] Vörösmarty C J, McIntyre P B, Gessner M O, et al. Global threats to human water security and river biodiversity [J]. Nature, 2010, 467 (7315): 555-561.
- [2] 杨航. 省界断面水质变化趋势及环境影响因子研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2015.
- [3] 国家环境保护总局. 中国环境状况公报 (2001—2014) [EB/OL]. <http://jcs.mep.gov.cn/hjzl/zkgb/>, 2015-05-29.
- [4] 国家环境保护总局. 中国环境统计年报 (2001—2014) [EB/OL]. <http://zls.mep.gov.cn/hjtj/nb/>, 2016-01-20.
- [5] 国家统计局. 中国统计年鉴 (2002—2015) [EB/OL]. <http://www.stats.gov.cn/tjsj/ndsj/#>, 2015-06-08.
- [6] 徐新朋. 基于产量反应和农学效率的水稻和玉米推荐施肥方法研究 [D]. 北京: 中国农业科学

院, 2015.

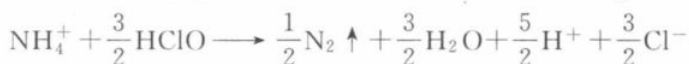
- [7] 李凯. 农业面源污染与农产品质量安全源头综合治理 [D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [8] Velthof G L, Oudendag D, Witzke H P, et al. Integrated assessment of nitrogen losses from agriculture in EU-27 using MITERRA-EUROPE [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2009, 38 (2): 402-417.
- [9] Guo J H, Liu X J, Zhang Y, et al. Significant Acidification in Major Chinese Croplands [J]. *Science*, 2010, 327 (5968): 1008-1010.
- [10] Fischer G, Winiwarter W, Ermolieva T, et al. Integrated modeling framework for assessment and mitigation of nitrogen pollution from agriculture: Concept and case study for China [J]. *Agriculture Ecosystems and Environment*, 2010, 136 (1/2): 116-124.
- [11] 苏肖晶. 腌制食品中亚硝酸盐生物降解的研究 [D]. 长春: 吉林农业大学, 2014.
- [12] 郑剑锋, 李付宽, 孙力平. 滨海地区混盐水体富营养化主因子识别与分析——以天津市清静湖为例 [J]. *环境科学学报*, 2016, 03: 785-791.
- [13] 揣小明. 我国湖泊富营养化和营养物磷基准与控制标准研究 [D]. 南京: 南京大学, 2011.
- [14] 郭飞宏, 方彩霞, 罗兴章, 等. 多级蚯蚓生态滤池处理生活污水研究 [J]. *环境化学*, 2010, 06: 1096-1100.
- [15] Mohedano R A, Costa R H R, Tavares F A, et al. High nutrient removal rate from swine wastes and protein biomass production by full-scale duckweed ponds [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 112 (5): 98-104.
- [16] 汪文强, 王子芳, 高明. 5种水生植物的脱氮除磷效果及其对水体胞外酶活的影响 [J]. *环境工程学报*, 2016, 10: 5440-5446.
- [17] 黄翔峰, 王琬, 陈国鑫, 等. 水生动植物组合对水产养殖废水的净化能力 [J]. *水处理技术*, 2015, 02: 62-66.
- [18] 卫小松, 夏品华, 袁果, 等. 湿地植物对富营养化水体中氮磷的吸收及去除贡献 [J]. *西南农业学报*, 2016, 02: 408-412.
- [19] 李燕, 刘剑飞, 刘吉振, 等. 水生植物配置与水体净化的研究进展 [J]. *中国农学通报*, 2015, 15: 175-179.
- [20] Moss B. The art and science of lake restoration [J]. *Hydrobiologia*, 2007, 581 (1): 15-24.

含氮废水处理技术主要包括物理化学法和生物法。物理化学法主要包括折点氯化法、离子交换法、吹脱法和化学沉淀法等；生物法主要包括传统生物脱氮法和新型生物脱氮法两大类。

## 2.1 物理化学脱氮

### 2.1.1 折点氯化法

折点氯化法是在废水中通入一定量的氯气或者加入次氯酸钠达到某一点，在这个点时水中游离氯含量较低，而且氨浓度降为零，继续投加氯时水中游离氯含量增加。将该点称为折点，将这种状态下的氯化法称为折点氯化。折点氯化的原理为：



马金保等<sup>[1]</sup>用折点氯化法处理四氧化三锰工业废水，实验结果显示：当 pH=7、次氯酸钠加入量为 1:800（体积比）、反应时间为 10min 时， $\text{NH}_4^+$ -N 的去除率最高，能够达到 98% 以上。黄海明等<sup>[2]</sup>在用折点氯化法处理稀土冶炼废水时发现：当 pH 为 7、Cl/ $\text{NH}_4^+$  为 7:1、反应时间为 10~15min 时，废水中  $\text{NH}_4^+$ -N 去除率达 98%。水春雨等<sup>[3]</sup>研究了折点加氯去除低温生活污水中的  $\text{NH}_4^+$ -N，在最佳工况条件下出水  $\text{NH}_4^+$ -N 能达到 1mg/L 以下。折点氯化法具有有机物含量越少  $\text{NH}_4^+$ -N 处理效果越好，不产生污泥，处理效率高并有消毒作用等优点<sup>[2]</sup>。但是，对液氯或者次氯酸钠的使用和储存要求高，产生的水需加碱中和，导致处理成本高<sup>[4]</sup>。另外，其副产物氯胺和氯代有机物会造成二次污染<sup>[5]</sup>。

### 2.1.2 离子交换法

离子交换的实质是不溶性离子化合物（离子交换剂）上的可交换离子与溶液中的其他同性离子之间的交换反应。选择性离子交换法脱氮工艺是在离子交换柱内借助于离子交换剂上的离子和废水中的铵离子（ $\text{NH}_4^+$ ）进行交换反应，从而达到废水脱氮的目的。

张曦等<sup>[6]</sup>研究了生物沸石床对各种不同形态氮及 COD 等污染物的去除效果,结果表明:生物沸石床对  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的去除效果明显并且保持稳定,去除率在 95% 以上,对  $\text{NO}_3^--\text{N}$  的去除受水力停留时间 (HRT) 的影响较大。付甫刚<sup>[7]</sup>采用改性离子交换材料进行污水脱氮的研究,研究表明:高性能铵离子交换材料能将水中的  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  降至 5mg/L 以下,并且再生液体积为改性颗粒体积的 3~4 倍,再生率在 85% 以上。王利民等<sup>[8]</sup>用沸石去除污水厂二级出水中的  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ ,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的质量浓度由 45.93mg/L 降为 2.44mg/L,达到了一级 A 的国家排放标准 (GB 18918—2002)。虽然离子交换法对  $\text{NH}_4^+$  的去除率较高,但是离子交换剂用量比较大,并且交换剂需要频繁再生,交换剂的再生液需要再次脱氮,会产生二次污染的问题<sup>[9]</sup>。因此,离子交换法的再生过程还需要进一步优化。

### 2.1.3 吹脱法

吹脱法是利用废水中所含的  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  等挥发性物质的实际浓度与平衡浓度之间存在的差异,在碱性条件下利用空气吹脱,使废水中的  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  等挥发性物质不断地由液相转移到气相中,从而达到从废水中去除  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的目的。

平凡<sup>[10]</sup>在超声吹脱去除水中高浓度  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的方法研究中指出:超声吹脱法脱出  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的主要路径是高温热解反应生成  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$ ,以及空气吹脱出  $\text{NH}_3$ ,并且在达到相同的去除率时,比单独超声法和单独吹脱法所用的时间少 1/2,不仅保证了去除效果,同时也提高了经济性。吹脱法工艺简单、投资省,但是吹脱法不能处理  $\text{NO}_3^--\text{N}$ ,而且由于空气吹脱需要在碱性条件下进行,所以需要消耗一定的碱,并会产生排水的 pH 二次污染问题。

### 2.1.4 化学沉淀法

化学沉淀法是通过投加  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$ ,使之与废水中的  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  生成难溶的复盐  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  沉淀物,从而达到净化废水中  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的目的。因此,化学沉淀法可以处理各种浓度的  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  废水,尤其适用于处理高浓度  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  废水。化学沉淀法处理  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  废水不仅工艺简单,而且处理效率通常可达到 90% 以上。

王会芳<sup>[11]</sup>研究了化学沉淀法脱氮的工艺条件,在最佳工艺条件 [ $\text{pH}=10$ ,  $n(\text{Mg}):n(\text{N}):n(\text{P})=1.4:1:1.1$ ] 下,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的去除率达到 95% 以上。同时,王会芳的研究得出:当甲胺模拟废水中  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的去除率达到 90% 时,废水中甲胺的质量浓度必须小于等于 528mg/L。张书军等<sup>[12]</sup>指出,在磷酸铵镁化学沉淀法中为了不引入杂质离子,镁离子以  $\text{MgO}$  的形式提供最佳,磷酸根以磷酸的形式提供为佳,而且可以用直接加热或加碱加热的方法实现磷酸酶沉淀的分解,分解后的固体可作为沉淀剂再次用于除氨,从而实现沉淀剂的循环使用。蔡春根<sup>[13]</sup>在化