

河南省环保产业协会团体标准

氮肥工业废水深度脱氮技术指南

编制说明

（征求意见稿）

标准编制组
二〇二三年四月

目录

1 编制背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 氮肥工业废水深度脱氮的现状和问题识别	2
2.1 氮肥工业废水处理现状.....	2
2.2 国内外深度脱氮技术的研究进展及实际应用情况	12
2.3 面临的问题.....	23
3 标准制定的必要性	24
4 标准制定的总体思路	25
4.1 标准定位.....	25
4.2 指导思想.....	25
4.3 基本原则.....	26
4.4 编制依据.....	27
4.5 技术路线.....	28
5 标准主要技术内容	29
5.1 适用范围.....	29
5.2 规范性引用文件.....	29
5.3 术语和定义.....	30
5.4 总体要求.....	31
5.5 技术指标.....	32
5.6 氮肥工业废水脱氮的技术路线	34
5.7 深度脱氮技术.....	36
5.8 深度脱氮技术参数.....	37
5.9 其他.....	38

6 标准实施的可行性	38
6.1 技术可行性.....	38
7 标准与相关文件的衔接	41
8 标准实施效益.....	42
9 标准实施建议.....	42
10 标准征求意见情况	43

1 编制背景

1.1 任务来源

《“十四五”工业绿色发展规划》中指出以减污降碳协同增效为总抓手，大力推进工业节能降碳，全面提高资源利用效率，积极推行清洁生产改造。氮肥制造业的清洁生产标准中，明确要求企业进行中水回用。然而企业在进行中水回用过程中往往会产生一部分浓水，其中总氮浓度远超过 50mg/L，导致废水中污染物浓度无法满足排放的标准。因此，更多的氮肥企业具有深度脱氮的需求。其次，《“十四五”全国清洁生产推行方案》中指出“服务业应当采用节能、节水和其他有利于环境保护的技术和设备，长江、黄河等流域重点实施造纸、印染、化学原料药、农副食品加工等行业清洁生产改造，减少氨氮和磷污染物排放。”因此，亟需制定氮肥工业废水深度脱氮技术指南的标准。经河南省环境保护产业协会的批准，由知和环保科技有限公司和郑州大学环境技术咨询工程有限公司承担该标准的编制工作。

1.2 工作过程

根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》以及《河南省标准化管理办法》（河南省人民政府令第 202 号）等相关要求，本标准制定过程主要分为以下几个阶段：

第一阶段：标准立项阶段

基于《关于推进污水资源化利用的指导意见》、《“十四五”工业绿色发展规划》、《“十四五”全国清洁生产推行方案》针对高耗水企业节约用水，加大污水回用的需求，及实际工作中发现的问题，提出了《氮肥行业废水深度脱氮技术指南》的立项申请书，2022 年 3 月 14 日河南省环境保护产业协会发布了《关于同意<氮肥行业废水深度脱氮技术指南>等团体标准立项的批复》（豫环协[2022]15 号）。

第二阶段：标准编制阶段

2022 年 3 月，成立标准编制组，开展前期资料收集工作及标准的制定工作。通过国民经济分类的查询，以及与氮肥相关的标准搜集，经过编制组的讨论，一致决定将“氮肥行业”更改为“氮肥工业”。

标准编制组开始搜集查询国内外氮肥行业废水处理和深度脱氮相关标准、技术规范、政策文件和文献资料。随后对氮肥企业的废水治理进行实地考察、调研，根据企业现有的脱氮能力、废水回用比等情况，确定可用于深度脱氮的多种类型废水，以及废水直排满足河湖流域标准的深度脱氮技术内容。经过多次技术研讨并不断修改完善，编制形成了《氮肥行业废水深度脱氮技术指南》及编制说明（征求意见稿）。

第三阶段：征求意见

第四阶段：标准审查阶段

2 氮肥工业废水深度脱氮的现状和问题识别

2.1 氮肥工业废水处理现状

2.1.1 我国氮肥工业废水处理现状

2.1.1.1 我国氮肥行业背景

氮肥产业是重要支农产业，对于保障粮食安全和促进农民增收具有十分重要的作用，是关系国计民生的重要基础产业。氮肥工业的产品主要有合成氨、尿素、硝酸铵、碳铵、硫铵和氯化铵等。根据氮肥协会统计，我国能源结构以煤为主，天然气产量不足，由此决定了我国合成氨/氮肥行业的原料结构以煤为主，特别是众多的中小型企业工艺和技术较为落后，能耗高，对环境压力较大。

根据中国氮肥工业协会统计，2018 年合成氨产量 5613 万吨；氮肥产量 3809 万吨；尿素产量（折纯 N）2411 万吨；碳铵（折纯 N）86 万吨；氯化铵（折纯 N）289 万吨；硝酸铵（折纯 N）169 万吨，如表 1 所示。

表 1 2018 年中国氮肥工业主要产品

产品	合成氨 万吨	氮肥（折纯 N） 万吨	尿素（折纯 N） 万吨	碳铵（折纯 N） 万吨	硝酸铵（折纯 N） 万吨	氯化铵（折纯 N） 万吨
2017 年	5630	3898	2471	120	150	308
2018 年	5613	3809	2411	86	169	289
同比(%)	-0.3	-2.3	-2.4	-28.3	12.7	-6.2

近年来，我国氮肥工业生产实现长足发展，企业技术水平不断进步，装置规模不断扩大，已形成大、中、小企业并存，以大中型企业为主，产业集中度不断提高的产业格局。截止 2018 年底，合成氨生产规模大于等于 50 万吨/年企业的合成氨产量占总产量的 43%；规模大于等于 30 万吨/年小于 50 万吨/年企业的合成氨产量占总产量的 32%，规模小于 30 万吨/年企业的合成氨产量占总产量的 25%。如表 2 所示。

表 2 2018 年中国氮肥企业合成氨规模

规模（万吨）	单位数量（个）	占比（%）
规模≥50	2423	43
30≤规模<50	1780	32
规模<30	1410	25
合计	5613	100

氮肥工业即是耗水大户，也是排污大户。而不同的企业所用的生产原料不同、地域环境各异，吨合成氨产品耗水量的差异很大。以无烟块煤（型煤）为原料的平均水耗 12.2 m³/t 氨，以烟煤为原料的平均水耗 16.04 m³/t 氨，以褐煤为原料的平均水耗 20.8 m³/t 氨；以天然气为原料的平均水耗 9.4 m³/t 氨。丰水和缺水地区的差异、气候的差异等均可造成水耗差异较大。氮肥企业生产合成氨的取水定额执行国家标准（GB/T 18916.8-2017），如表 3 所示。《“十四五”工业绿色发展规划》指出要求单位工业增加值用水量降低 16%。

表 3 合成氨的取水定额

原料类型	现有企业 (m ³ /t)	新或改扩建企业 (m ³ /t)	先进企业 (m ³ /t)
无烟块煤（型煤）	≤14.0	≤10.0	≤7.0
烟煤	≤18.0	≤14.0	≤10.0
褐煤	≤22.0	≤14.0	≤10.0
天然气	≤12.0	≤7.5	≤7.0

我国主要以煤和天然气为原料进行合成氨的生产，进而生产氮肥产品。氮肥工业产品虽种类众多，但其水污染主要来自合成氨、尿素和硝酸铵生产。随着相

关规定要求企业提升水效，废水循环利用，还回产生部分污染物浓度较高的浓水。以煤为原料生产合成氨的废水中的污染物有氨氮、酚化物、氰化物、硫氰酸盐、甲醇、难降解有机物等；以天然气为原料生产合成氨的废水中的污染物有氨氮和石油类物质；联醇的生产废水中污染物包含甲醇、乙醇、异醇类；尿素的生产废水中污染物主要为氨氮和尿素；硝酸铵的生产废水中污染物主要为氨氮和硝酸铵。各种废水中污染物因子如表 4 所示。

表 4 氮肥产品生产工艺废水的污染源与污染特征

产品	废水种类	污染物因子	污染物浓度(最大值)
以煤为原料的合成氨	气化废水	氨氮、酚类、悬浮物、硫化物、氰化物	氨氮：2000~10000mg/L 总酚：3000~15000mg/L
	湿法脱硫洗涤废水	硫化物、氰化物、硫氰酸根	氰化物：1~30mg/L 硫氰酸根：30000~50000mg/L
	变换工艺冷凝液	氨氮、悬浮物	氨氮：5000~10000mg/L
	净化废水	甲醇	5000~15000mg/L
	含油废水	石油类	30-300mg/L
以天然气为原料的合成氨	变换冷凝液	氨氮	500~1000mg/L
	脱碳废水	氨氮	1500~2500mg/L
	含有废水	石油类	30-300mg/L
联醇	甲醇废水	甲醇、乙醇、异醇类	甲醇：8000~20000mg/L

总之，我国生产氮肥的企业较多，随着技术的发展，企业的规模也发生变化。耗水量比较大，部分生产工艺中污染物的浓度较大，尤其的含氮类物质，对环境的压力也比较大。

2.1.1.2 氮肥工业废水污染物排放量

氮肥生产属重污染行业，生产过程中排放出大量含有氨氮和其他有毒有害污染物的废水，对生态环境和人类造成严重危害。氮肥工业废水主要来自合成氨、尿素和硝酸铵生产中产生的废水。不同工艺与装置产生的污染结构差别较大，同时原料不同，对废水处理的工艺或技术不尽相同。总的说来，氨氮是行业特征污染物，产生量大，难治理，给环境造成了极大的污染。根据《中国生态环境统计年报》数据显示，在 2020 年氮肥工业在内的化学原料和化学制品制造业氨氮排放量占全国工业源排放量的 22.5%，总氮排放量占全国工业源排放量的 20.9%。

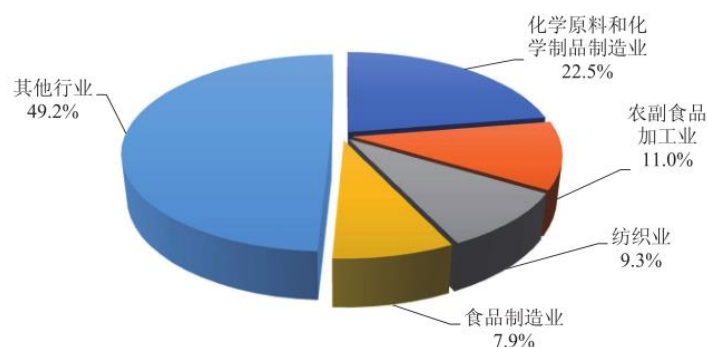


图 1 2020 年各工业行业氨氮排放情况

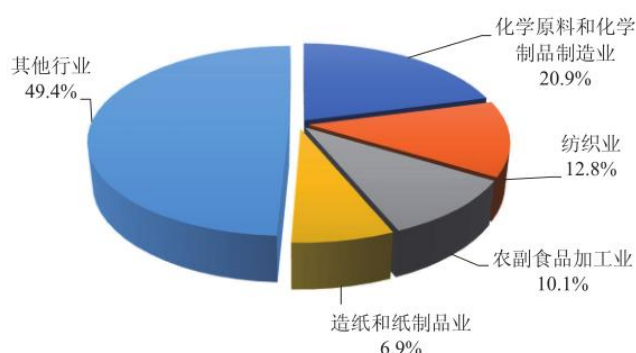


图 2 2020 年各工业行业总氮排放情况

2.1.1.3 氮肥工业废水中总氮的治理能力

《合成氨工业废水排放标准》（GB 13458-2013）对现有企业要求污水直接排放标准应满足氨氮 $<40\text{ mg/L}$ 、总氮 $<50\text{ mg/L}$ ，间接排放标准应满足氨氮 $<50\text{ mg/L}$ 、总氮 $<60\text{ mg/L}$ ；对新建企业要求污水直接排放标准应满足氨氮 $<25\text{ mg/L}$ 、总氮 $<35\text{ mg/L}$ ，间接排放标准应满足氨氮 $<50\text{ mg/L}$ 、总氮 $<60\text{ mg/L}$ 。高浓度的含氮废水间接排放到城镇污水处理厂，而接纳该废水的城市污水处理厂将面临着巨大压力，尤其是面临提标改造的污水处理厂。氮肥工业的废水还可以直接排入附近的河湖流域，一定程度会污染流域水环境，造成水体的富营养化。

事实上，当氮肥生产企业的废水直接排放到河湖流域时，为了保障流域的水生态环境，企业需要遵循流域的水污染物排放标准，最基本要达到《城镇污水处理厂污染物排放限值》（DB5301/T 43-2020）A 级标准。对于重点流域，对水污染物的排放要求更严格。2016 年国务院印发的《“十三五”节能减排综合工作方案的通知》（国发〔2016〕74 号）中强调了强化主要污染物减排，“在沿海地级及以上城市实施总氮排放总量控制，对重点行业的重点重金属排放实施总量控

制。”，国家层面开始将总氮纳入流域、区域污染物排放总量控制约束性指标体系。2016 年，四川省发布《四川省岷江、沱江流域水污染物排放标准》（DB51/2311-2016）将总氮排放限值提标至 10 mg/L；2018 年河北省发布《大清河流域水污染物排放标准》（DB13/2795-2018）将核心控制区总氮排放限值也提标至 10 mg/L。流域的水污染物排放标准均严于工业废水的排放标准，氮肥生产企业将面临着污水不能达标排放的问题。

2022 年国务院印发的《“十四五”节能减排综合工作方案的通知》（国发〔2021〕33 号）再次强调了实施重点区域污染物减排工程，推进挥发性有机物和氮氧化物协同减排。“十四五”期间，环保部发布的《重点流域水生态环境保护规划》指出沿海城市及上游省市加强总氮排放控制，实施入海河流氮磷削减工程。《“十四五”全国清洁生产推行方案》中指出到 2025 年，化学需氧量（COD）、氨氮、氮氧化物、挥发性有机物（VOCs）排放总量比 2020 年分别下降 8%、8%、10%、10%以上。长江、黄河等流域重点实施造纸、印染、化学原料药、农副食品加工等行业清洁生产改造，减少氨氮和磷污染物排放。因此，为了响应国家的相关政策，企业需要优化用水结构，提升水效，增强废水的治污能力，提高废水脱氮的技术水平。

2.1.1.4 氮肥工业废水排放导致河湖库富营养化情况

含氮物质大量排放会引起藻类的过度繁殖，导致水体富营养化，甚至形成黑臭水体。我国氮磷污染负荷居高不下，多数水体总氮、总磷等水生态环境核心指标劣于 IV 类标准，由氮磷导致的我国湖库连年大面积蓝藻水华，严重威胁区域城镇饮用水安全。我国的江河湖库水域普遍受到不同程度的污染，除少数水系支流和部分内陆河流外，水污染总体上呈加重趋势，V 类水质以下的占 58%。

湖泊普遍受到磷、氮和有机污染，富营养化、耗氧有机物污染问题严重。《湖（库）富营养化防治技术政策》中指出防治湖（库）富营养化，应采取综合性措施，减排与增容相结合。核算水环境承载能力，实施氮、磷总量控制，进行污染源综合治理。针对污染负荷重、处于富营养化、水生态系统破坏严重的湖（库），通过控源减排，逐步恢复湖（库）生态功能。采取集中处理方式。

2.1.1.5 氮肥工业废水循环利用情况

国家发展改革委、生态环境部等十部门联合印发的《关于推进污水资源化利用的指导意见》指出积极推动工业废水资源化利用,实施工业废水循环利用工程,组织开展企业内部废水利用。《清洁生产标准 氮肥制造业》(HJ/T 188-2006)明确指出资源能源利用指标,对水循环利用率具有一定要求。《“十四五”全国清洁生产推行方案》中指出加强清洁生产科技创新和产业培育,加强污水资源化等关键技术的突破,大力推进源头减量、过程控制、末端治理等清洁生产技术装备应用,加快清洁生产关键共性技术装备的产业化发展。《“十四五”工业绿色发展规划》明确指出推进水资源节约利用,加大废水循环利用,开展工业废水循环利用试点示范。国家工信、发改、住建、水利四部委《关于深入推进黄河流域工业绿色发展的指导意见》中指出“到 2025 年,黄河流域工业绿色发展水平明显提升,产业结构和布局更加合理,城镇人口密集区危险化学品生产企业搬迁改造全面完成,传统制造业能耗、水耗、碳排放强度显著下降,工业废水循环利用、固体废物综合利用、清洁生产水平和产业数字化水平进一步提高,绿色低碳技术装备广泛应用,绿色制造水平全面提升。”

氮肥生产废水经过处理后,进入回用装置进行处理后方可回用。通常采用的技术是超滤(UF)、反渗透(RO)等。实质上是对污水中的污染物进行浓缩,使产生淡水进行回用,从而减少排水量。然而该部分排水中包含了浓缩后的高污染物浓度液,TN 的浓度可高达上百 mg/L,最终导致企业污水不能达标排放。此外,内部废水利用率越高,则需要浓缩比例越高,从而产生污染物的浓度就越大。企业面临达标排放困难。因此,提高企业内部废水利用,推动工业废水资源化利用,对浓缩废水进行深度处理的技术是关键。

中国氮肥工业协会发布的“2022 年重点用水企业、园区水效领跑者名单公示”中发现,氮肥企业具有较高的水重复利用率源于其节水技术。鲁西化工集团股份有限公司采用废水处理回用技术,水重复利用率高达 99%;云南水富云天化有限公司采用微温水治理回用技术使其水重复利用率高达 97.67%,结果如图 3 所示。

2022年重点用水企业、园区水效领跑者名单公示

2023-01-13 | 编辑: enablesite | 【大 中 小】

按照《工业和信息化部办公厅 水利部办公厅 国家发展改革委办公厅 市场监管总局办公厅关于组织开展2022年重点用水企业、园区水效领跑者遴选工作的通知》（工信厅联节函〔2022〕163号）要求，经企业和园区申报、地方推荐，专家评审，确定了2022年重点用水企业、园区水效领跑者名单。现将名单和水效指标进行公示，如有异议，请在公示期内与我们联系，并提交相关证明材料。

公示时间：2023年1月3日至2023年1月18日

联系电话：010-68205367，010-68205337（传真）

电子邮箱：jsc@miit.gov.cn

行业相关入围企业：

氮肥行业				
企业名称	水效指标		节水技术	所在地
	单位产品取水 m ³ /t	水重复利用率 (%)		
以煤粉、褐煤为原料				
鲁西化工集团股份有限公司	合成氨 4.91	99.00	高效空冷技术，废水处理回用，灰水除硬回用。	山东省聊城市
安阳中蓝化肥有限公司	合成氨 6.25 尿素 1.06	98.30	脱盐废水回收，蒸汽冷凝水回收，尿素副产蒸汽回用。	河南省安阳市
以无烟块煤（型煤）为原料				
河北正元氮磷科技有限公司	合成氨 6.5 尿素 1.6	98.80	废水增浓装置冷凝液回收，灰水处理回用，冷却塔凝液水回收技术。	河北省沧州市
以天然气（焦炉气）为原料				
云南水富云天化有限公司	合成氨 5.32 尿素 0.59	97.67	循环水水质稳定技术，合成、尿素工艺冷凝液回收，制水尾水处理回用。	云南省昭通市
肇庆建峰化工股份有限公司	合成氨 7.10 尿素 2.40	97.28	生产装置冷凝液回收，尿素水解冷凝液技术提浓。	中国氮肥工业协会

图 3 中国氮肥工业协会公布的水重复利用率高的企业

加强氮肥行业污水的深度脱氮处理，实现减氮降碳的目标，一方面缓解接纳高氮废水的污水处理厂的压力，一方面改善河湖水体的生态环境质量，缓解湖库等水体的富营养化程度。同时可以提高企业的污水回用率，降低水耗，促使企业进行清洁生产、绿色降碳发展。

2.1.2 我省氮肥行业废水处理现状

2.1.2.1 我省氮肥企业生产情况

从区域分布看，我国氮肥企业主要分布在粮棉主产区和原料资源地，主要集中在河南、山东、山西、内蒙古、江苏、湖北等地。其中，以煤为原料的企业主要集中在农业主产区和无烟煤产地，河南产量最大。在 2018 年，河南生产的合成氨达到 685 万吨，占全国的 12.2%，位居第一（图 4 所示）。

省份	合成氨	占全国	省份	合成氨	占全国
	(万吨)	%		(万吨)	%
河南	685	12.2	海南	77	1.4
山东	684	12.2	黑龙江	72	1.3
山西	599	10.7	浙江	68	1.2
内蒙	471	8.4	宁夏	65	1.2
江苏	350	6.2	福建	57	1.0
湖北	346	6.2	湖南	56	1.0
四川	304	5.4	青海	51	0.9
安徽	290	5.2	辽宁	47	0.8
河北	289	5.2	广西	46	0.8
新疆	281	5.0	吉林	46	0.8
云南	205	3.7	甘肃	40	0.7
陕西	183	3.3	天津	22	0.4
重庆	153	2.7			
贵州	128	2.3	合计	5613	100

图 4 2018 年中国合成氨产量区域分布

河南省是重要的合成氨及氮肥生产基地，根据 2016 年统计结果，河南省尚有氮肥企业 27 家，主要分布在新乡、焦作、驻马店、开封、洛阳等地，企业产品以尿素、合成氨联产甲醇、碳铵为主。企业合成氨总产能 593.5 万吨/年。其中，合成氨产能 30 万吨/年以上的有 9 家，18 万吨/年至 30 万吨/年的有 2 家，18 万吨年以下的有 16 家（图 1）。氮肥工业即是耗水大户，也是排污大户。河南省氮肥企业绝大多数以煤为原料进行生产，仅有个别企业采用天然气或焦炉气为原料。从企业生产工艺分析，其生产过程中产生的废水主要来自三个部分：原料气合成工段产生的废水；尿素、碳铵、硝酸铵等氮肥合成工段产生的废水；以及循环冷却水。原料不同，产生的废水成分较为复杂，主要污染因子包括 COD、氨氮、总氮、悬浮物、氰化物、硫化物、酚类等。若经过有效处理而排放到环境中，将对人体健康和生态环境造成影响。因此水污染治理是保障氮肥工业可持续发展的重要环节。

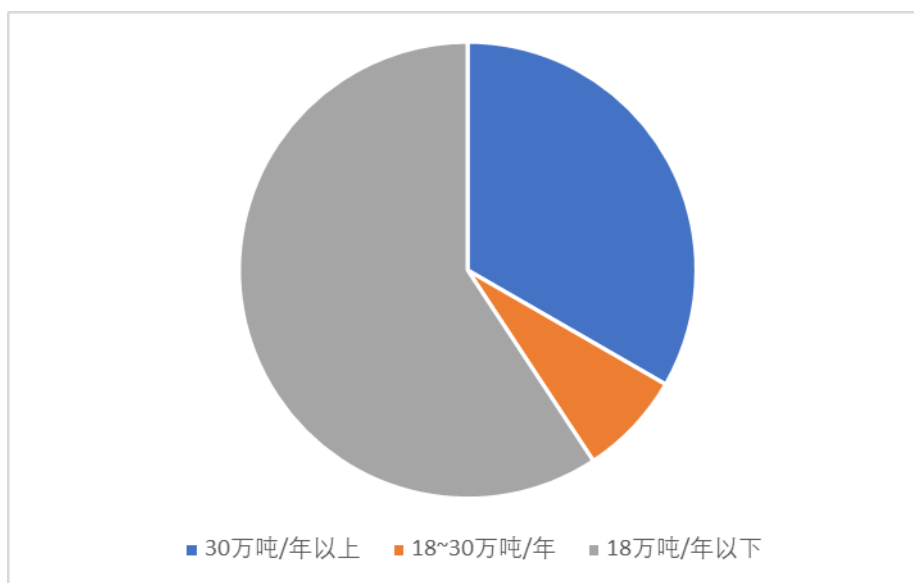


图 5 河南省氮肥企业合成氨产能规模分布情况

2.1.2.2 我省氮肥废水排放标准

然而随着我国环保要求的不断提高，河南省对氮肥工业的污染治理要求也进一步加严。河南省出台的地方标准《合成氨工业水污染物排放标准》（DB41 538-2017），明确要求污水直接排放标准应满足氨氮<15 mg/L、总氮<25 mg/L。间接排放标准应满足氨氮<30 mg/L、总氮<50 mg/L。该标准严于国家的相关标准。此外，高氮废水可以间接排放到市政污水处理厂，还可以直接排放到河流。排放到河流还需要执行流域的污染物排放标准。2021 年，我省发布的《河南省黄河流域水污染物排放标准》（DB41/2087-2021）分别对 COD、氨氮、TN 的排放限值提标至 40 mg/L、3 mg/L、12 mg/L，各指标均严于《合成氨工业水污染物排放标准》和《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918—2002）中的一级 A 标准中的相关指标。河湖流域污染物排放标准的提高倒逼企业的改革，加强高氮废水的治理能力，提高企业的废水处理的脱氮水平。

2.1.2.3 我省高氮废水排放对河湖流域的影响

而大量的高氮废水排入市政污水厂，导致市污水处理厂进水情况明显异常，无疑对污水厂的污水达标排放带来较大压力。此外，企业的高氮废水还可以直接排入河流进一步会对河湖流域产生影响。随着对流域生态环境的重视，加大对重点排污口进行监控，防止不达标水排入河湖，恶化河湖的水质。以黄河流域为例，跨省断面水质稳定达标压力仍较大，水功能区仍不能全部达标，超标因子涉及氨

氮、总磷、化学需氧量、总氮等。因此，提升企业的水污染治理水平，减少污染物入河湖的量，从而改善流域水环境质量，是我省“十四五”水生态保护的新要求。我省流域的河流呈现高污径比，水生态系统超出自身承载能力，河流生态功能降低。颍河白沙水库断面水质出现恶化，水质由“十三五”初的 II 类将至 IV 类。2019 年 9 月 18 日，习近平总书记在黄河流域生态保护和高质量发展会议上强调要“上下游、干支流、左右岸统筹谋划，共同抓好大保护，协同推进大治理，着力加强生态保护治理、保障黄河长治久安、促进全流域高质量发展”。2021 年，我省发布的《河南省黄河流域水污染物排放标准》（DB41/2087-2021）对总氮进行提标。从源头控制，减少污染物的排放量，要求排污单位进行水污染防治设施的升级改造。2022 年 12 月国家工信、发改、住建、水利四部委《关于深入推进黄河流域工业绿色发展的指导意见》指出，提高资源能源利用效率和清洁生产水平，构建高效、可持续的黄河流域工业绿色发展新格局。主要目标：到 2025 年，黄河流域工业绿色发展水平明显提升，产业结构和布局更加合理，城镇人口密集区危险化学用品生产企业搬迁改造全面完成，**传统制造业能耗、水耗、碳排放强度显著下降，工业废水循环利用、固体废物综合利用、清洁生产水平和产业数字化水平**进一步提高，绿色低碳技术装备广泛应用，绿色制造水平全面提升

河、湖、库等水体的富营养化程度或黑臭水体的严重程度与排入水体中的氮、磷和耗氧有机物的浓度有关。然而，部分流域的污染物指标中对水体中的含氮污染物更关注的是氨氮，忽略了 TN 的影响。较高浓度的总氮会加速水体的富营养化和黑臭程度。《河南省“十四五”水安全保障和水生态环境保护规划》中明确指出我省部分河流水质污染较重，金堤河、颍河、二道河、唐河、白河、惠济河、沱河、小蒋河、卫河、共产主义渠、汤河等河流水质亟待提升；白沙水库为轻度富营养，宿鸭湖水库为中度富营养。

2.1.2.3 我省氮肥废水资源化利用情况

氮肥生产废水经过处理后，进入回用装置进行处理后方可回用。通常采用的技术是超滤（UF）、反渗透（RO）等。实质上是对污水中的污染物进行浓缩，使污水达到回用标准，从而产生一部分高浓度污染物的浓缩液，TN 的浓度可高达上百 mg/L，最终导致企业污水不能达标排放。此外，内部废水利用率越高，则需要浓缩比例越高，从而产生污染物的浓度就越大。企业面临达标排放就越困

难。因此，提高企业内部废水利用，推动工业废水资源化利用，对浓缩废水进行深度处理的技术是关键。河南省印发的关于《河南省 2021 年大气、水、土壤污染防治攻坚战及农业农村污染治理攻坚战实施方案的通知》指出推动工业企业绿色发展，推进钢铁、煤化工、煤电等产业绿色、减量、提质发展，开展全流程清洁化、循环化、低碳化改造，加快建设绿色制造体系；积极开展污水资源化利用，在火电、化工、食品、发酵等高耗水行业，推进企业串联用水、分质用水、一水多用和梯级循环利用，提升工业污水资源化利用效率。《河南省节约用水管理条例》中也指出工业用水应当采用先进技术、工艺和设备，增加循环用水次数，提高水的重复利用率。河南省人民政府关于印发《河南省“十四五”水安全保障和水生态环境保护规划的通知》指出重点围绕高耗水行业，组织开展企业内部废水利用，创建一批工业废水循环利用示范企业、园区。

因此，需要对氮肥行业这种高耗水企业进行水污染防治设施的升级改造，进行深度脱氮，一方面是达到黄河流域污染物的排放标准，做到“保好水、治差水”，改善河湖流域的水环境、水生态；一方面减低浓水中 TN 的浓度，使企业的污水能稳定达标排放，同时为接纳该废水的污水处理厂缓解治理压力。此外，通过深度脱氮处理，提高企业内部废水的循环利用率，增大循环利用水量，减少取水量，节约水资源，进一步推动工业的清洁生产，绿色发展。

2.2 国内外深度脱氮技术的研究进展及实际应用情况

2.2.1 国内外深度脱氮技术研究进展

污水中含氮污染物的形式主要有氨氮、亚硝态氮、硝态氮、有机氮等。用于脱氮的方法有物理法、化学法、生物法等。而物理法主要包括离子交换法、吹脱法、膜分离法等。其中，离子交换法和膜分离法仅仅是将污染物进行了转移或浓缩，并没有实现污染物的形态转化，同时，存在着树脂再生困难和浓盐水排放等问题。化学法如化学催化法多采用贵金属作为催化剂，成本较高，同时催化剂易失活，反应条件苛刻，不适用于如此大规模的氮素去除。实际的污水处理中往往采用生物法进行脱氮。微生物利用自身代谢的功能去除污染物，实现水体的净化。因此生物法具有高效率、低成本、环境友好等优点，且实现了污染物的形态转化，可以将含氮物质转化为氮气。因此生物脱氮技术依然是关注的重点和研究的热点。

国内外现有的脱氮技术：根据传统的生物脱氮理论开发的生物脱氮工艺有巴

茨（Barth）开创的三级活性污泥法、缺氧-好氧活性污泥法脱氮系统（A/O 法脱氮工艺）、厌氧-缺氧-好氧活性污泥法脱氮系统（A²/O 法脱氮工艺）、氧化沟工艺、序批式反应器（SBR）和生物转盘脱氮工艺等。脱氮原理是将有机氮转化为氨氮，然后通过硝化菌的作用将氨氮转化为硝态氮，随后在反硝化菌的代谢下将硝态氮转化为氮气。中间反应过程中会产生 NO、N₂O 等气体。此外，反硝化过程中还需要额外添加碳源，实际工程中往往会过量投加碳源实现较高的脱氮效率。然而这些温室气体的排放、过量碳源的投加不利于实现“碳达峰、碳中和”的双碳目标。

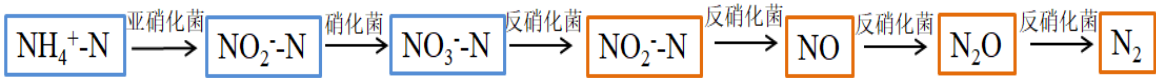


图 6 传统的脱氮原理

氮肥行业废水处理设施的主要污染物有氨氮、TN、COD、SS、油类等，并且氨氮浓度高、COD 浓度相对较低，对这类废水的处理主要是生物脱氮技术。此外化学处理技术通常作为预处理或者深度处理工艺，部分企业使用多种生物脱氮工艺的组合，出水达到循环使用要求。主要的末端生物脱氮工艺有 A/O 法、两级 A/O 法、SBR 法、CASS 法以及其的改进工艺等。

（1）A/O 法

A/O 工艺是一种改进的活性污泥法，具有较好的脱氮功能。常规的生物脱氮流程，好氧硝化段在前，后面的厌氧反硝化段需要额外投加碳源，以保证反硝化菌正常的代谢。基于合成氨废水氨氮浓度高碳源少的特点，A/O 工艺把反硝化段放在硝化段之前，利用进水中的有机物作为电子供体满足反硝化菌正常代谢，减少外加碳源，同时减轻后面好氧段负荷，反硝化段产生的碱度也可以补偿硝化段需求；硝化段的硝化液回流 A 池，提供硝酸根供反硝化菌代谢使用。A/O 工艺根据硝化段和反硝化段微生物代谢特点，合理利用氨氮废水物质，能够较好的去除废水中的 COD 和氨氮等污染物。A/O 法能有效利用废水中的有机物，但是好氧硝化段放在厌氧段之后，工程实践中可能造成出水脱氮效果较差的问题出现，尤其是氨氮、总氮浓度较高。因此，如果要提高脱氮效率，必须加大内循环比，因而加大了运行费用。另外，内循环液来自曝气池，含有一定的溶解氧(DO)，使 A 段难以保持理想的缺氧状态，影响反硝化效果，脱氮率很难达到 90%。针

对上述问题，出现了对于 A/O 工艺的改进，在 O 池之后增设生物处理段，以有效的控制总氮浓度。A/O 改进工艺主要有两级 A/O、A²/O，以及 A/O 法加其他生物脱氮技术进行联合处理等。

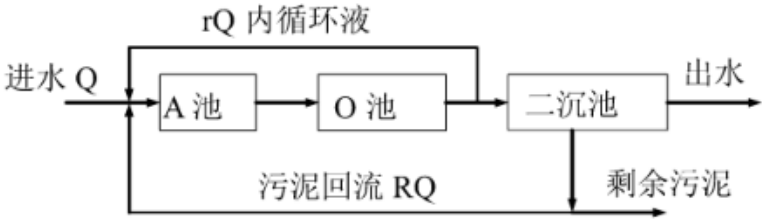


图 7 A/O 工艺流程图

(2) 两级 A/O 法

两级 A/O 工艺针对 A/O 法出水仍有部分硝酸根和亚硝酸根的缺点，在 O 池后增设 A2 装置进行反硝化，O2 装置降解 A2 池中投加的过量碳源，能够实现对总氮的有效去除。传统 A/O 工艺虽然对 COD，氨氮具有较好的处理效果，两者出水浓度都较低，但是由于 O 池出水中含有一定量的硝酸根和亚硝酸根，这些物质直接外排对环境有较大危害，特别是亚硝酸根，被认为具有致癌性。2008 年环保部发布的《合成氨工业水污染物排放标准》中，对总氮给出了排放限值，不能大于 30 mg/L 出水。两级 A/O 法相比较 A/O 工艺，在 O 池后增加反硝化过程，去除 O1 出水中的硝酸根和亚硝酸根，能够有效的控制总氮排放。除了增加能耗和占地面积外，该工艺仍然不能避免 A/O 工艺的缺点，O 池的消化液回流到 A 池，DO 带来的影响仍然不能忽视。

(3) A/A/O 工艺

1980 年，Rabinowitz 和 Marais 在对 Phoredox 工艺的研究中，提出 3 阶段的 Phoredox 工艺，即传统的 A/A/O 工艺。传统的 A/A/O 工艺中，污水首先进入厌氧池与回流污泥混合，在兼性厌氧菌的作用下部分易生物降解大分子有机物被转化小分子有机物，同时聚磷菌吸收这些小分子有机物储存在细胞内，并释放正磷酸盐；随后污水进入缺氧池，反硝化菌利用污水中的有机物和回流混合液中的硝酸盐进行反硝化，可同时去碳脱氮；当污水进入好氧池时，有机物浓度已很低，聚磷菌吸收水中的溶解性磷，此外好氧池中自养型硝化细菌利用低浓度有机物进行硝化，将氨氮转化为硝态氮。硝化液回流到 A 池继续进行反硝化。此工艺具有较好的脱氮除磷效果，但它的脱氮能力是依靠回流比来保证的，为了达到较高

的总氮去除率，就必须要有较高的污泥及混合液回流比，一定程度上增加成本与能耗。

工艺发展至今，为了进一步提高脱氮效果和节约能耗，演变出新的或改进的脱氮工艺。这些工艺的脱氮原理并没有改变，而是结合实际的运行情况和需求，对工艺进行优化和调整，如表 5 所示。在 A^2O 的基础上进行改良，如倒置 A^2O 工艺，省去了混合液内回流，适当加大了污泥回流比，具有明显的节能和提高运行效果等优点，一定程度上减少运行费用；UCT 工艺，进一步去除硝态氮，解决硝酸盐对厌氧区影响的问题，但是相应的增加了池体的容积，加大占地面积；TNCU 工艺，通过在反应池内加入生物转盘可缩短硝化段停留时间，从而缓解脱氮与除磷污泥停留时间之间的矛盾。如表 5 所示。

表 5 改良的脱氮除磷工艺性能特点

脱氮工艺	优点	缺点
同时脱氮除磷		
倒置 A^2O	厌氧区无硝酸盐干扰；	厌氧释磷得不到优质易降解碳源；
	无混合液回流，流程简洁，节能；	无混合液回流时 TN 去除效果不高
	反硝化过程同时去除有机物；	
	污泥沉降性好	
UCT	减少进入厌氧区的硝酸盐量；	操作较为复杂；
	可适用于有机物浓度偏低的污水；	需增加附加回流系统
改良 Bardenpho	脱氮效果好	
	脱氮效果优秀；	池体分隔较多
	污泥沉降性好	池体容积较大

(4) SBR 法

序批式活性污泥法（SBR）是由美国 Irvine 在 20 世纪 70 年代开发的，此后又相继出现 ICEAS、CASS、UNITANK 等不同工艺。SBR 法采用时间分割的方法代替传统的空间分割操作方式，其 SBR 池具有调节池、曝气池、二沉池的功能，具有沉淀性能好，设施简单，能够有效抑制丝状菌膨胀，可以脱氮除磷

等效果，在生活和工业水处理中应用广泛。SBR 法对高浓度氨氮废水处理效果较好，且设施建设成本低，但是不能实现连续进水、出水，且处理负荷较小，适合处理水量小的企业。但是 SBR 法在同一空间中有多个操作单元，控制较为复杂；为了保证溢流率，对滗水器的设备制造要求高，同时 SBR 池溢流率低（低于 40%），设施的土建投资大；SBR 池无单独泥水分离系统，反应器沉淀时容易因反硝化产气造成污泥上浮；而且 SBR 池在处理低碳负荷废水时，容易造成丝状污泥膨胀，这些都对脱氮效果有重大影响。针对传统 SBR 法上述缺点的改进工艺如 CASS 等，在我国应用广泛。

（5）CASS 法

循环式活性污泥法（CASS）由 Goronszy 教授在 ICEAS 基础上开发的一种改进型 SBR 工艺，具有 SBR 法结构特征，并且能够连续进水。CASS 反应池前部为预反应区，能够防止污泥膨胀，促进絮状菌生长；主反应区后部安装可升降的滗水装置，可以实现连续进水间歇排水的周期循环要求，该区废水以推流方式进行，有机物去除效率高；CASS 工艺是一个好氧/缺氧/厌氧交替进行的过程，脱氮效果较好。

（6）新型生物脱氮技术

随着对生物脱氮技术的研究，研发出一些新的脱氮技术，例如厌氧氨氧化工艺、短程硝化反硝化、全程自养脱氮工艺、短程硝化与厌氧氨氧化工艺、短程反硝化厌氧氨氧化等新技术和工艺。从 SHARON 工艺到 ANAMMOX 工艺因为微生物群落的复杂性和不确定性，工艺在实际运行中的不稳定、反应条件严格、反应器启动速度慢等原因，在我国的研究和应用基本都以小试中试为主，鲜见大规模应用。这些脱氮技术在实现较高脱氮效率的基础上，进一步节能，同时减少碳源的投加，或者避免 N_xO 温室气体的产生，一定程度上提高污水处理过程中的“碳达峰、碳中和”的双碳水平。

短程硝化反硝化工艺(SHARON 工艺): 正常硝化是 NH_3 生成亚硝酸根 NO_2^- ，进而生成硝酸根 NO_3^- 。硝酸根在缺氧条件下，生产亚硝酸根，再进一步生产 N_2 ，称为反硝化。短程硝化是指 NH_3 生成亚硝酸根，不再生产硝酸根；而由亚硝酸根直接生成 N_2 ，称为短程反硝化。相比较传统脱氮工艺，该技术缩短反应路径，直接省去亚硝态氮先氧化为硝态氮再还原为亚硝态氮，从而实现节能。然而该工艺不可避免还会产生 NO 、 N_2O 等温室气体，不利于双碳目标的实现。



图 8 短程硝化与反硝化脱氮原理

厌氧氨氧化工艺 (ANAMMOX 工艺): 厌氧氨氧化 Anammox 是在无氧条件下, 以氨为电子供体、亚硝酸为电子受体, 产生氮气和硝酸的生物反应。Anammox 包括两个过程: 一是分解(产能)代谢, 即以氨为电子供体, 亚硝酸盐为电子受体, 两者以 1:1 的比例反应生成氮气, 并把产生的能量以 ATP 的形式储存起来; 二是合成代谢, 即以亚硝酸盐为电子受体提供还原力, 利用碳源二氧化碳以及分解代谢产生的 ATP 合成细胞物质, 并在这一过程中产生硝酸盐。厌氧氨氧化菌 (Anaerobic ammonia oxidation bacteria, AnAOB, 我们俗称红菌) 是厌氧氨氧化的实施者。该技术同时实现节能, 减碳, 利用自养微生物的代谢功能实现高效脱氮, 然而该工艺伴随着硝态氮的产生。

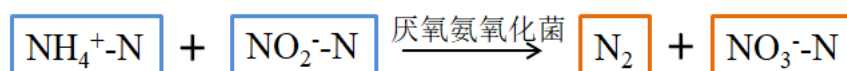


图 9 厌氧氨氧化工艺脱氮原理

SHARON-ANAMMOX 工艺: 目前主流的厌氧氨氧化工艺多与短程工艺结合, 例如短程硝化+厌氧氨氧化或者短程反硝化+厌氧氨氧化。短程硝化+厌氧氨氧化: “第一个过程是部分亚硝化(Partial Nitritation), 在这个过程中只有大约 55% 的氨氮需要转化为亚硝酸盐氮;第二个过程是厌氧氨氧化(Anammox), 氨氮在厌氧条件下, 被亚硝酸氮作为电子受体, 氧化成氮气。该技术的难点在于溶解氧的控制, 硝化反应是在有氧条件下进行, 而厌氧氨氧化是在无氧条件, 如何在工程中推广应用, 还有关键技术需要攻关。

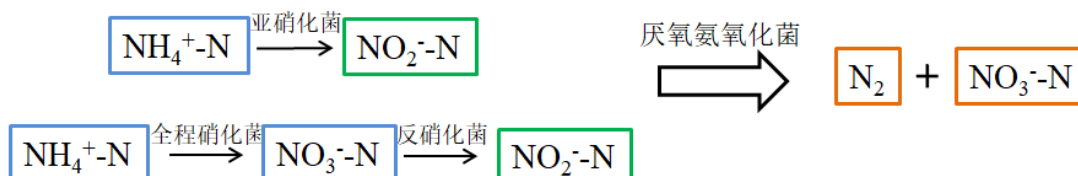


图 10 短程+厌氧氨氧化工艺脱氮原理

以上厌氧氨氧化、自养反硝化等工艺皆因为微生物工艺的复杂性和不确定性,

还有某些工艺在实际运行中的不稳定、反应条件严格、反应器启动速度慢等原因，在我国的研究和应用基本都以小试中试为主，鲜见大规模应用。

（7）工程应用的生物脱氮新技术

对于深度脱氮技术中，实际工程更倾向于应用反硝化深床滤池如美国水纯环集团公司和赛莱默公司分别研发了 Denite 反硝化深床滤池和 Leopold elimi-NITE 反硝化深床滤池。此外反硝化曝气生物滤池（DN-BAF），ZHDN 深度脱氮技术，硫自养深度脱氮技术，混合营养深度脱氮技术、固定化微生物脱氮技术、升流式流化床脱氮技术等，这些技术的研究也已比较成熟，在国内均具有工程案例。这些深床反硝化滤池均可实现污水的深度脱氮处理，可将 TN 降低至更低，满足污水处理厂的提标改造，实现污染物的减排。

反硝化深床滤池：反硝化深床滤池均具有脱氮、除磷、去除悬浮物等多种功能。反硝化深床滤池主要应用异养反硝化原理脱氮，受技术限制，仅能将总氮降至 5 mg/L 左右，且有着异养反硝化特有的较高的生物增殖速度，所以反洗频率高。

硫自养深度脱氮技术：微生物通过自养的方式，利用硫提供的电子进行反硝化，与异养反硝化的区别在于利用的电子供体不一样。其脱氮机制如下：（1）硫自养反硝化微生物利用硫磺作为电子供体进行反硝化脱氮；（2）铁自养微生物利用二价铁矿中的 Fe(II)作为电子供体进行脱氮；（3）硫自养反硝化过程产酸促进 Fe(II)从矿石相向溶液相的溶出，同时质子被消耗实现酸碱自维持。产生的溶解态 Fe(II)被远离滤料界面的铁自养反硝化微生物利用进行脱氮，整体上形成多相反硝化热区，脱氮效率高。自养微生物由于其自身生长速率慢，反应启动时间长，负荷不高，反应器运行过程中填料堵塞问题并未得到有效解决。

ZHDN 深度脱氮技术：该项技术是在反硝化滤池的基础上进行改良优化，配备高自动化系统，由耐寡营养的高效菌剂、活性填料、流态模拟反馈系统和总氮精细化控制系统等要素共同组成，培养出底物亲和力强，耐受寡营养条件的反硝化菌；设计特异性填料，具有适宜的密度，适宜的表面特性，较高的催化活性，比较大的表面积，为反硝化菌提供适宜栖息的环境；结合流体力学，实现反应器内水体流态的精细化控制，监控滤池内的水体流态，避免反应器内出现短流和死区，实现高效脱氮。尽管如此，同样不可避免的有填料堵塞问题。

混合营养深度脱氮技术：该技术通过异养反硝化和硫自养反硝化协同作用，利用异养耗 H⁺和硫自养产 H⁺的反应特征，建立了清洁高效的混合营养脱氮路径，减少外部碳源投加量，节省药剂成本。该技术的脱氮效率高、占地面积小、运行费用低，出水总氮可降至 2.5 mg/L 以下。混合营养深度脱氮技术经过查新和成果鉴定，创新性强，工程应用效果显著，达到国际先进水平。

固定化微生物脱氮技术：是指通过化学或物理的方法将游离的细胞或微生物加以固定，使之成为不溶于水但具有高生物活性的一种技术。该技术是 20 世纪 60 年代直接从固定化酶技术发展起来的一项新技术，最初主要用于工业微生物发酵，目前可以进行废水处理。该技术将筛选的优势菌种或微生物加以固定，从而构成一个高效的废水处理系统，与传统的悬浮生物处理法相比，具有处理效率高，稳定性强，产泥量少，无污泥膨胀，固液分离效果好，装置容积小等优点。在高氮废水处理过程中，将硝化菌和反硝化菌固定在一起，既保证反应器内的菌体浓度有实现较高脱氮性能。

2.2.2 氮肥行业深度脱氮技术实践现状

《氮肥工业废水治理工程技术规范》中提到氮肥行业应根据进水水质特性和处理要求，选择适宜的生物脱氮工艺。生物脱氮工艺可以采取缺氧好氧（A/O）法、序批式活性污泥法（SBR）、周期循环活性污泥法（CASS）、二级 AO、生物曝气滤池和缺氧-膜生物反应器（AO-MBR）等工艺。

（1）A/O 工艺处理氨氮废水工程实例

河南某化工有限公司以煤为原料，拥有年产 20 万吨合成氨，配套 15 万吨尿素，以及 7 万吨甲醇、2 万吨液体二氧化碳等的综合性化工生产企业。公司废水污染源主要包括造气污水、含油废水、尿素工艺冷凝液、锅炉冲灰水。公司采用 A/O 生物脱氮处理工艺，废水处理规模为 150 m³/h，进出水水质如表 6 所示，废水处理各项指标均达到《合成氨工业废水排放标准》（GB 13458-2013）。在较长的连续稳定运行时间内，出水氨氮甚至在 5 mg/L 以下。

表 6 河南某化工有限公司进出水水质指标

主要污染物	pH	SS (mg/L)	COD (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	硫化物 (mg/L)	氰化物 (mg/L)
进水水质	7~9	500	400	380	3	10

出水指标	6~9	75	50	15	0.5	0.8
------	-----	----	----	----	-----	-----

(2) A/O+BAF 生物滤池工艺处理氨氮废水工程实例

辽宁某化工(集团)公司以天然气为原料,年产30万吨合成氨,52万吨尿素,6万吨精甲醇,1万吨碳酸二甲酯/丙二醇。全厂综合废水处理工艺采用 A/O + BAF 生物滤池,处理量为 250 m³/h。进出水水质如表 7 所示,废水处理 after 各项指标均达到《合成氨工业废水排放标准》(GB 13458-2013)。

表 7 辽宁某化工集团公司进出水水质指标

主要污染物	pH	COD (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	总氮 (mg/L)
进水水质	7~9	100~500	20~50	30~50
出水指标	6~9	≤50	≤15	≤30

(3) 两级 A/O 工艺处理氨氮废水工程实例

山东某化工集团有限公司,年产合成氨 30 万吨、尿素 50 万吨、甲醇 4 万吨。污水处理系统包括已有装置的污水和拟建装置污水,污水处理及回用水的规模为 12000 m³/d。进水平均 pH 值为 8、COD 为 335mg/L、NH₃-N 为 196mg/L,进水量 220 m³/h。采用两级 AO 处理后出水平均 pH 值为 7.9、NH₃-N 为 15mg/L、COD 为 22 mg/L,结果如表 8 所示。达到《山东省南水北调沿线水污染物综合排放标准》DB37/ 599 -2006 中的一般保护区域标准(pH 值为 6~9,CODCr≤60mg/L, NH₃-N ≤15mg/L)。

表 8 山东某化工集团有限公司进出水水质指标

主要污染物	pH	COD (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)
进水水质	7~10	335	196
出水指标	6~9	≤50	≤15

(4) SBR+BAF 生物滤池工艺处理氨氮废水工程实例

河南某化工有限公司年产复合肥 40 万吨,尿素 15 万吨。于 2007 年 10 月底投运了一套利用 SBR 技术设计处理能力为 2400 m³/d 的污水处理设施,采取连续进水、间歇排水的方法,以处理生产中产生的污水及公司生活污水。进出水水质指标如表 9 所示,废水处理 after 达到河南省《合成氨工业水污染物排放标准》

(DB41 538-2017)。

表 9 河南某化工有限公司进出水水质指标

主要污染物	pH	COD (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)
进水水质	5.5~10	220~260	180~220
出水指标	6~9	≤50	≤20

(5) CASS 工艺处理氨氮废水工程实例

河南某化肥有限公司是以煤为原料，年产 35 万吨合成氨、60 万吨尿素和 30 万吨复合肥等的大型化工企业。全厂综合废水采用 CASS 反应池做为终端处理设施，处理量为 50 m³/h，把生产系统清污分流出来的综合排放废水配以精醇残液作营养源进行终端生化把关处理。生化处理的进出水水质指标如表 10 所示，废水经过处理后达到河南省《合成氨工业水污染物排放标准》(DB41 538-2017)。

表 10 河南某化肥有限公司进出水水质指标

主要污染物	pH	COD (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)
进水水质	6~10	350	40
出水指标	7~9	≤70	≤20

(6) 深度脱氮技术的工程案例

河南省郑州市五龙口污水处理厂于 2011 年建设，该厂具有一期、二期工程，其设计规模均为 10 万 m³/d，均采用改良型氧化沟(前置反硝化+厌氧池+氧化沟)。一期工程的实际运行过程中进水 COD 约 208.55 mg/L，氨氮约 39.45 mg/L，总氮为 42.67 mg/L；出水 COD 约 45.25mg/L，氨氮约 0.53mg/L，总氮约 13.75 mg/L，达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)的一级 A 标准。二期工程的实际运行过程中进水 COD 约 166.15 mg/L，氨氮约 34.28 mg/L 总氮为 36.57mg/L；出水 COD 约 40.00 mg/L，氨氮约 0.42mg/L，总氮约 14.31 mg/L，达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)的一级 A 标准。二期工程的尾水通过 ZHDN 深度脱氮技术处理，在二沉池后设置 ZHDN 深度脱氮反应器，设计处理日水量为 3 万 m³。进水为二沉池出水指标，出水可将 TN 降低至 1.5 mg/L。

山西金象煤化工有限责任公司水汽车间污水处理量为 3600 m³/d，进水总氮

为 120mg/L，通过 ZHDN 深度脱氮技术处理，在二级生化处理后端增设 ZHDN 深度脱氮反应器进行提标改造后，污水站终端排水总氮指标 ≤ 10 mg/L。

山东金诚重油化工有限公司是以石油炼化为主的现代化企业集团，一期工程每日污水量超过 10000 m³，厂区污水原采用“隔油+气浮+生化”为主的工艺，但工艺处理能力有限，难以应对扩大生产导致的污水扩容和水质提标需求。2018 年起，采用混合营养脱氮技术建成了处理规模 9000 m³/d 的一期深度脱氮工程。该工程进水 COD<3000 mg/L，TN<100 mg/L；根据业主的需求，经过脱氮装置处理后，COD<40 mg/L，TN<10 mg/L，达到《石油炼制工业污染物排放标准》（GB31570-2015）（污染物排放限值分别为，COD<60 mg/L，TN<40 mg/L），运行稳定后出水达到 TN<5 mg/L。

山东金诚重油化工有限公司二期工程，处理量为 28800 m³/d，进水总氮 ≤ 200 mg/L、COD ≤ 3000 mg/L、氨氮 ≤ 150 mg/L，采用厌氧反应器+AO 系统+高密池+ZHDN 深度脱氮反硝化池+臭氧氧化工艺处理后，出水总氮 ≤ 1.5 mg/L、COD ≤ 30 mg/L、氨氮 ≤ 1.5 mg/L。

河南心连心化肥有限公司四分公司浓水回收项目，对浓水进行深度除氮。该浓水中 NH₃-N ≤ 3 mg/L、TN ≤ 50 mg/L、TP ≤ 0.33 mg/L、硝酸盐氮 ≤ 30 mg/L。经过 ZHDN 深度脱氮装置处理后，设计出水 TN ≤ 5 ，实际运行后，出水总氮浓度低于 3 mg/L。

清徐精细化工产业园污水处理厂处理规模为 15000 m³/d，采用反硝化深床滤池同时去除总氮与悬浮物。进水总氮浓度低于 30mg/L，处理后出水总氮浓度低于 10 mg/L，且 COD 浓度不高于进水浓度。

合肥某一大型污水处理厂位于合肥经开区南部，总设计处理规模为 30 万 m³/d，一期和二期工程设计处理规模为 20 万 m³/d，2019 年 5 月提标改造完成投入运行。三期设计处理规模为 20 万 m³/d，2016 年 1 月建成投入运行。一期和二期均采用倒伞表面曝气氧化沟+高效沉淀池+Denite 反硝化深床滤池工艺。三期工程采用倒伞表面曝气氧化沟+斜板沉淀池+Leopold elimi-NITE 反硝化深床滤池（赛莱默公司）工艺。一期、二期和三期工程进水经过氧化沟处理后出水均达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB18918-2002）的一级 A 标准。一期和二期工程的二沉池出水经过 Denite 反硝化深床滤池对 TN 进行深度处理，而三期工程的二沉池出水经过 Leopold elimi-NITE 反硝化深床滤池进行深度脱氮处理，其

出水 TN 均可降低至 5 mg/L 以下。

某园区污水处理厂设计处理规模 4 万 m³/d，污水处理流程采用预处理-多级 AO 生化-自养脱氮滤池-臭氧接触池-BAF-高效沉淀池-滤布滤池-接触消毒池工艺。滤池进水的 TN 浓度在 13.1~19.5 mg/L（均值 15.3 mg/L），滤池出水的 TN 浓度在 2.92~10.9 mg/L（均值 6.63 mg/L）。

隧道施工废水的处理采用固定化微生物—曝气生物滤池（G-BAF）高效脱氮工艺进行处理，设计处理能力为 100 m³/h，通过 G-BAF 处理，可将总氮从 16.9 mg/L 降低至 2.31 mg/L。

斯坦福污水处理厂是一座日处理能力 760000 的传统活性污泥法污水厂，在原有的基础上进行硝化反硝化工艺改造，达到氮浓度排放标准。随后在该厂建立流化床反硝化工程，其为生物上向流流化反应器。反应器运行后，进水总氮浓度平均为 9.8 mg/L，出水总氮平均浓度为 3 mg/L。

2.3 面临的问题

1、氮肥行业耗水大，排污量大，区域水体生态环境仍需改善

氮肥工业即是耗水大户，也是排污大户。众多的中小型企业工艺和技术较为落后，能耗高，污染物排放强度大。我省发布的《合成氨工业废水排放标准》（DB41 538-2017）要求污水直接排放标准应满足氨氮<15 mg/L、总氮<25 mg/L。我省水库营养化水平为中营养，水体富营养化和黑臭水体的主要因素之一是氮源过剩。在我省大部分流域的污染物排放标准中对总氮没有严格的要求。此外，水功能区仍不能全部达标，超标因子涉及有氨氮、总磷、化学需氧量、总氮等。因此，需要进行深度脱氮，减少氮污染物的排放量，改善区域水体生态环境。

2、收纳高氮废水的城镇污水处理厂水治理压力大

氮肥企业处理后的废水还可以间接排放到城镇污水处理厂，根据我省的《合成氨工业废水排放标准》（DB41 538-2017），间接排放标准应满足氨氮<30 mg/L、总氮<50 mg/L。此类废水含有部分微生物难降解的含氮污染物。对流入重点流域如黄河流域的城镇污水处理厂，对总氮的排放限值有更高的要求（TN<12 mg/L），接纳氮肥行业的高氮废水，从而使城镇污水处理厂的进水水质具有较大的异常或波动，无疑对该污水处理厂的水治理提出更高的挑战，同时也面临着污水可能超标。

3、部分企业污水稳定达标有难度

氮肥企业废水处理工艺中设置中水回用装置，对二级处理过的废水经过中水回用装置后可以循环利用。然而实际运行中，经过中水回用装置（浓缩体系）后，会产生一部分浓水，该类废水中含有较高浓度的含氮污染物（TN>50 mg/L），企业面临着污水不能稳定达标排放的难题，有深度脱氮的需求。

4、氮肥生产企业内部废水循环利用率低

氮肥行业属于高耗能、高耗水的产业。根据氮肥企业生产合成氨的取水定额标准（GB/T 18916.8-2017），以型煤为原料时现有企业（14%）取水定额与先进企业的（7%）相差较大，《清洁生产标准 氮肥制造业》（HJ/T 188-2006）中明确要求企业合成氨生产过程进行污水循环利用。企业实际运行中为了能达标排放，中水回用装置浓缩倍数较小，企业内部污水循环利用比较低，多数中小型企业无法进行清洁生产、绿色发展转型。

3 标准制定的必要性

1. 是解决资源型缺水、构建绿色、清洁企业的迫切需要

我国水资源短缺形势严峻，供需矛盾突出。氮肥工业属于高耗能、高耗水的产业。“十四五”期间，我国和我省将积极推动工业废水资源化利用，实施工业废水循环利用工程。解决总氮的去除问题是提高企业内部废水循环利用率，增加再生利用的废水量，减少取水量，节约水资源的关键。资源型企业绿色转型既是企业实现可持续发展的内在需要，也是解决当前生态环境恶化问题的必然需要，更是我国社会主义生态文明建设的必然要求。因此该标准的制定，通过深度脱氮技术降低总氮的浓度，提高企业内部废水循环利用率，节约水资源，是解决资源型缺水、构建绿色、清洁企业的迫切需要。

2、是实现氮减排，改善区域水环境，缓解水体富营养化的必然要求

氮肥行业的生产废水属于高氮废水，如何经济有效地去除废水中的氨氮、总氮等含氮污染物，实现氮减排目标，成为氮肥工业处理高浓度含氮废水亟需解决的问题。氮肥行业的排水入河湖流域后，会进一步污染流域的水质，影响水生态环境，加重水体富营养化与黑臭水体的程度。而常规的脱氮技术仅能正常满足现有的标准，实现氮减排需要更高的成本。因此，对氮肥行业的废水进行深度脱氮，是实现氮减排，改善区域水环境的必然要求。

3、为提高工业废水循环利用率，保障废水稳定达标提供技术支撑

“十四五”期间，国家和我省要求提高工业废水资源化利用，对高耗水行业，组织开展企业内部废水循环利用。然而企业的常规技术无法处理中水回用产生的浓缩废水，大大削弱废水的回用率，浓缩后的高氮废水严重威胁了废水的达标排放。较高浓度的宗安一方面制约了废水的循环利用率，一方面威胁了企业废水的达标排放。因此，该标准的制定，提供一种高效深度脱氮技术，解决总氮的去除问题，为提高工业废水循环利用率，保障废水稳定达标提供技术支撑。

4、对缓解城镇污水处理厂受纳压力，保障其脱氮能力具有重要意义

氮肥废水中除了具有较高浓度的含氮污染物外，还含有氰化物、硫化物、油等有毒有害物质。针对高浓度总氮（50 mg/L）排入城镇污水处理厂，对该污水厂（对总氮具有更严格要求）的脱氮水平提出更高的挑战。接纳大量高浓度的氮类物质无疑增加了城镇污水处理厂出水总氮超标的风险。此外氮肥废水排入城镇污水处理厂，会造成其进水的水质水量异常或波动，对该厂的水治理能力具有更苛刻的要求。因此，该标准的制定，降低了间接排放废水中含氮污染物的浓度，对缓解城镇污水处理厂受纳压力，保障其脱氮能力具有重要意义。

4 标准制定的总体思路

4.1 标准定位

氮肥工业即是耗水大户，也是排污大户。氮肥生产企业通过中水回用将产生一部分高 TN 浓度的浓缩水，从而造成企业污水不能稳定达标排放。对氮肥行业污水进行深度脱氮，一方面可以满足企业污水处理达标排放，另一方面可以通过深度脱氮技术，提高污水的回用循环比，构建节水型企业。同时实现氮减排，降低含氮污染物浓度，实现清洁生产，一方面减少排放到河湖流域的含氮物质，防止水体的富营养化，一方面缓解接纳高氮废水的城镇污水处理厂的水治理压力。

4.2 指导思想

深入贯彻习近平新时代中国特色社会主义思想，贯彻落实党的贯彻落实党的十九大、十九届二中、三中、四中全会和二十大精神，把水安全上升为国家战略，坚持把水资源作为最大的刚性约束。对于技术和装备未来的创新方向，必须坚持创新驱动和需求导向，产业必须得到技术的支撑，技术创新必须以产业需求为导

向。以实现减氮降碳协同增效为总抓手，以改善生态环境质量为核心，统筹水资源、水污染和水生态，兼顾资源、能源、生态，关注企业的治污能力、治污技术、低碳、节能、绿色发展的水平，根据流域水生态环境质量现状、社会经济发展水平、产业结构特征和接纳工业水体的城镇污水处理厂的治污能力，结合企业的再生水利用、内部废水循环利用、污水达标排放的情况等，制定氮肥行业废水深度脱氮的技术指南。以标准引领水污染治理，倒逼经济发展方式转变、产业结构调整、企业的优化升级和绿色转型，促进水环境质量改善和水资源节约利用，支撑流域生态保护和高质量发展。面对新形势、新任务、新要求，要提高政治站位，迎难而上，攻坚克难，坚定不移走生态优先、绿色低碳的高质量发展道路。

4.3 基本原则

4.3.1 科学性原则

通过对氮肥企业的现场调研，摸清其废水污染防治技术工艺和设备水平、资源能源利用水平、污染物产生指标，废物回收利用指标和环境管理水平，明确技术适用的对象、适用条件及其排放水平，使规范具有较强的科学性、指导性和可操作性。

4.3.2 经济技术可达与前瞻性原则

选择的技术既需要代表当前行业内的先进水平，突出治理技术要求的针对性和科学合理性，同时考虑技术的经济可达，便于应用，又要充分考虑技术的前瞻性，以满足国家对该行业污染防治的新要求。

4.3.3 统筹兼顾、分类实施原则

氮肥生产企业的原料不同，耗水量不一样，产生的污染物结构不同，治污的技术与工艺也有差别；《合成氨工业废水排放标准》中的污染物进行直接排放和间接排放区分，且该标准与河湖流域的污染物排放标准中污染物限制差异大。该标准应统筹兼顾各种差异、分类实施，确保技术指南的可实施可执行。促进企业的清洁生产、优化升级和绿色转型。

4.3.4 以国家相关技术政策为依据

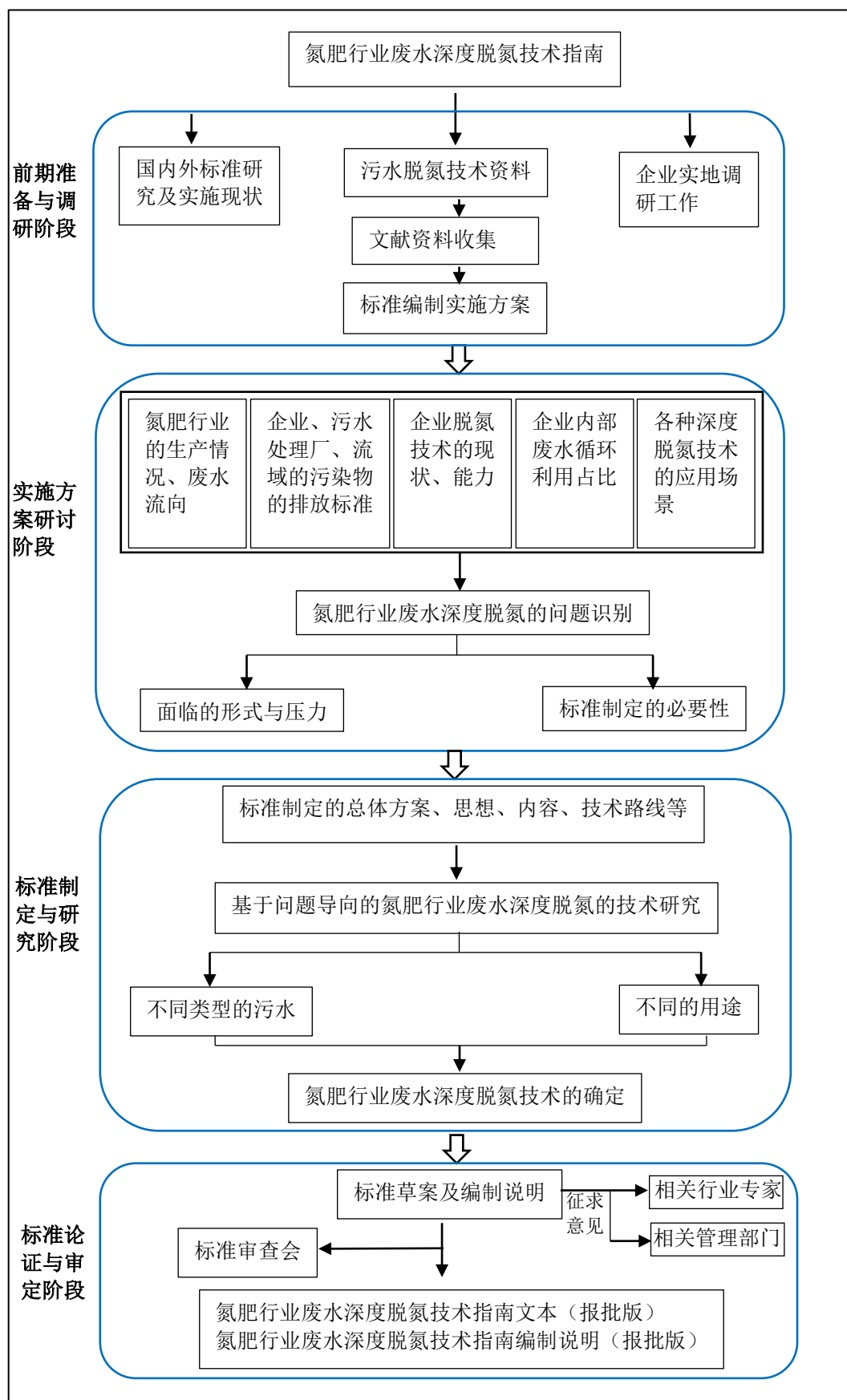
在清洁生产、污染物末端治理、发展循环经济和实施节能减排过程中，国家

制订了一系列技术政策，这些技术政策也是制订本工程技术规范的依据，并要加强本规范与国家相关法规、产业政策和其他相关标准、规范的衔接。

4.4 编制依据

- (1) 《中华人民共和国环境保护法》(2015.1.1);
- (2) 《中华人民共和国水污染防治法》(2018.1.1);
- (3) 《“十四五”节能减排综合工作方案的通知》(国发〔2021〕33号)
- (4) 《关于推进污水资源化利用的指导意见》(发改环资〔2021〕13号)
- (5) 《河南省节约用水管理条例》(2021.12.28);
- (6) 《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国环规科技[2017]1号);
- (7) 《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》(GB/T 1.1-2019);
- (8) 《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ565-2010);
- (9) 《“十四五”节水型社会建设规划》(2021.10)
- (10) 《清洁生产标准 氮肥制造业》(环办水体〔2021〕28号);
- (11) 《“十四五”工业绿色发展规划》(2021.12.3)
- (12) 《“十四五”全国清洁生产推行方案》(发改环资〔2021〕1524号)
- (13) 《河南省地方标准管理办法》(2019.10.1)。
- (14) 《河南省2021年水污染防治攻坚战实施方案》(豫环攻坚办〔2021〕20号)

4.5 技术路线



5 标准主要技术内容

5.1 适用范围

本标准中对于氮肥工业的界定与《氮肥工业废水治理工程技术规范》一致，规定了不同类型的氮肥工业废水的深度脱氮技术，包括合成氨生产废水、以合成氨为原料的氮肥产品的生产废水、工艺冷凝液、浓水。规定了氮肥工业废水达到间接排放和直接排放相关标准的深度脱氮技术。

本标准适用于具有深度脱氮需求，总氮提标改造、废水循环再利用的氮肥企业。

5.2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改）适用于本文件。

HJ 346水质 硝酸盐氮的测定 紫外分光光度法

HJ 535 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法

HJ 576厌氧-缺氧-好氧活性污泥法污水处理工程技术规范

HJ 577 序批式活性污泥法污水处理工程技术规范

HJ 578 氧化沟活性污泥法污水处理工程技术规范

HJ 636 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解分光光度法

HJ 1226水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法

HJ 2014 生物滤池法污水处理工程技术规范

GB 3838 地表水环境质量标准

GB 7493 水质 亚硝态氮的测定 分子吸收分光光度法

GB 8978 污水综合排放标准

GB 11891 水质 凯氏氮的测定 硒催化矿化法

GB 11901 水质 悬浮物的测定 重量法

GB 13458 合成氨工业水污染物排放标准

GB/T 37528-2019 脱氮生物滤池通用技术规范

DB 41/538-2017 河南省合成氨工业水污染物排放标准

DB 41/1135-2016 河南省化工行业水污染物间接排放标准

5.3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

1、氮肥工业

生产合成氨以及以合成氨为原料生产尿素、硝酸铵、碳酸氢铵以及醇氨联产的工艺过程、生产企业或生产设施。

2、工业生产废水

指氮肥企业在生产合成氨或其他氮肥产品过程中产生的需要经过处理才能排放的污水。

3、深度脱氮

指对氮肥企业需要处理的污水中硝态氮的脱除。

4、预处理单元

指以煤为原料生产合成氨的废水进入一级处理工艺之前需要进行预处理措施，如沉淀冷却、除油、脱酸脱氨、酚氨回收、脱硫脱氢等措施。

5、循环冷却水场排污水

指氮肥生产各个工段中的设备换热所用的冷却水在循环利用过程中，经过过滤简单处理后，产生的排污水，该污水中污染物浓度相对较低。

6、浓水

指的是生产废水的处理出水与循环冷却水场排污水进行中水回用过程中产生的污水，该污水含有成倍浓缩的污染物，污染物浓度高于排放标准的限值。

7、工艺冷凝液

是指在生产合成氨、尿素、硝酸铵等产品的工艺过程中产生的一种冷凝液，是氨氮废水的主要来源。

8、浓缩污水

指的是中水回用产生的浓水与工艺冷凝液处理后产生的浓缩液的混合污水。

9、构筑物占地面积

指深度脱氮装置使用的土地水平投影面积

10、反硝化生物滤池

指的是以脱除总氮为目的的污水生物处理构筑物，与 GB/T 37528-2019 中的反硝化生物滤池一致。

11、反硝化深床滤池

是指在深床滤池的基础上增加反硝化功能的生物处理工艺,可以同时去除来水中的悬浮物和总氮。

12、硫自养深度脱氮

指以硫基复合活性生物载体为填料,通过自身提供电子驱动微生物进行反硝化脱氮同时氧化硫。

13、ZHDN 深度脱氮

是指在反硝化滤池和流化床的基础上进行改良,优化滤池内的水体流态,配备高自动化系统,由耐寡营养的反硝化菌剂、活性填料、流态模拟反馈系统和总氮精细化控制系统等要素共同组成高效脱氮装置。

14、厌氧-好氧活性污泥法深度脱氮(AO)

指的是改良缺氧-好氧活性污泥法,根据去除总氮量调整调整缺氧池与好氧池的容积。

15、固定化微生物脱氮技术

是指通过化学或物理的方法将游离的细胞或微生物加以固定,使之成为不溶于水但具有高生物活性,从而达到脱氮的目的。

16、混合营养深度脱氮

是指通过异养反硝化和硫自养反硝化协同作用,利用异养耗 H^+ 和硫自养产 H^+ 的反应特征,建立了清洁高效的混合营养脱氮路径,减少外部碳源投加量是一种深度脱氮装置。

17、容积负荷(PLV)

深度脱氮装置对在单位体积对总氮的去除能力,其中滤池类型脱氮装置的容积负荷指的是填料的容积负荷,活性污泥工艺的深度脱氮装置的容积负荷指的是缺氧池的容积负荷。

5.4 总体要求

1、反硝化生物滤池的技术要点参考(GB/T 37528-2019)中的相关内容。

2、深度脱氮装置的总体布置应根据地形、气象、地质条件、运行和环境安全等因素选择,并符合 GB 50014-2006 中第 1 章的规定。

3、深度脱氮技术应用于具有深度脱氮需求的氮肥工业废水处理工程。

4、深度脱氮装置位于二级生化处理工艺后端。

5、深度脱氮装置进水中溶解氧含量宜 $\leq 2 \text{ mg/L}$ 。

6、进入深度脱氮装置的污水，悬浮物（SS）宜控制在 $\leq 60 \text{ mg/L}$ ，如超过次限定值，应将大颗粒固体物等污染物进行拦截、阻隔等预处理。

7、深度脱氮装置进水的 pH 值宜为 6.5-9.6，水温宜为 15°C - 30°C 。

8、氮肥工业废水处理后总氮的排放应符合国家和地方相关排放标准，以及河湖流域污染物排放标准，并满足总氮污染物排放总量控制及排污许可要求。

9、氮肥工业的冷却水用量较大，一般占到工艺流程用水量的 90%以上，污染物含量较少，应单独收集，简单处理后过滤循环利用，循环排污水一般处理后达标排放或者回用。

10、氮肥工业废水治理过程中应通过深度脱氮技术，实现生产用水的循环利用或废水的再生利用。

11、合成氨与其他氮肥产品生产工段产生的工艺冷凝液宜单独收集处理。

5.5 技术指标

5.5.1 单位容积去除负荷

单位容积单位时间内去除污染物的量，计算公式如下：

$$RLV = \frac{Q \times (C_i - C_e)}{V}$$

(1)

式中：

RLV ——污染物的单位容积去除负荷， $\text{kg}/(\text{m}^3 \text{ d})$

Q ——评价周期内平均日处理量， m^3/d

V ——滤料或缺氧池的有效容积， m^3

C_i ——总氮的进水浓度， kg/m^3

C_e ——总氮的出水浓度， kg/m^3

5.5.2 滤料总体积

$$V = \frac{Q \times (C_i - C_e)}{RLV}$$

(2)

式中：

V ——滤料总体积或缺氧池的容积， m^3

Q ——滤池的设计流量， m^3/d

C_i ——总氮的进水浓度， kg/m^3 ；

C_e ——总氮的出水浓度， kg/m^3 ；

5.5.3 滤池的总截面积

$$A_n = \frac{V}{H_1}$$

(3)

式中：

A_n ——滤池的总截面积， m^2 ；

V ——滤料总体积， m^3 ；

H_1 ——滤料层高度， m 。

5.5.4 滤速

$$\mu = \frac{Q}{24A_n}$$

(4)

式中：

μ ——滤速， m/h ；

Q ——滤池的设计流量， m^3/d ；

A_n ——滤池的总截面积， m^2 。

5.5.5 水力停留时间

$$\text{HRT} = \frac{V}{24Q} \quad (5)$$

式中：

HRT ——水力停留时间， h ；

Q ——滤池的设计流量， m^3/d ；

V ——滤池的总体积， m^3 。

5.6 氮肥工业废水脱氮的技术路线

5.6.1 工业生产废水脱氮的技术路线

以煤、天然气为原料的合成氨生产废水，以合成氨为原料的尿素、硝酸铵、碳酸氢铵以及醇氨的生产废水、企业的生活污水、雨水等经过多级处理后达标排放，可采用的工艺流程如图 1 所示。

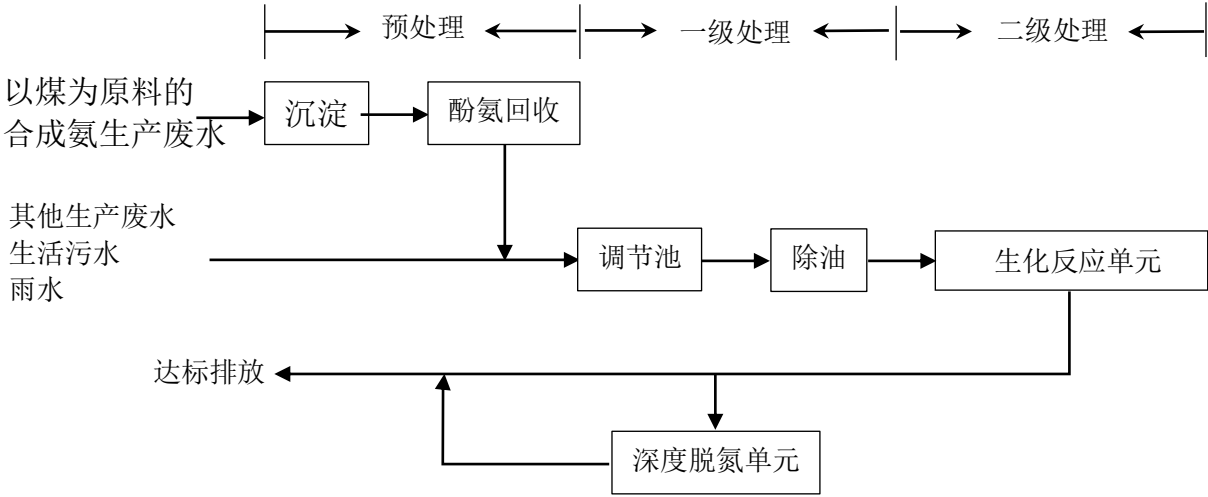


图 11 工业生产废水脱氮工艺流程图

5.6.2 浓缩污水脱氮的技术路线

浓缩污水包括工业生产废水和循环冷却水场排污水通过中水回用工艺产生的浓水、工艺冷凝液经过相应处理后产生的浓缩液。基于淡水回用量与浓缩倍数，浓缩污水中污染物浓度较高，尤其是以硝态氮为主总氮指标即使经过二级生化处理也难以达到排放要求，因此需要经过深度脱氮技术进行处理，可采用的工艺流程如图2所示。

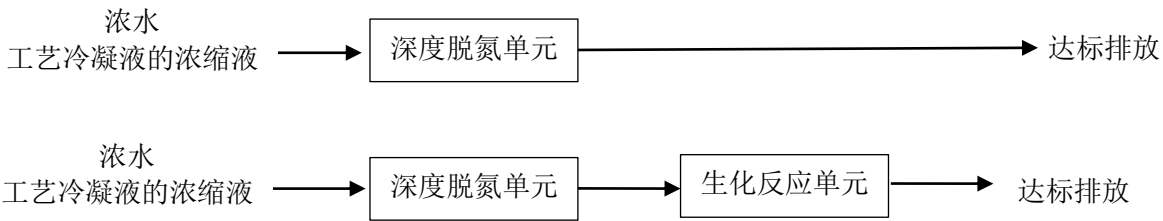


图 12 浓缩污水深度脱氮工艺流程图

5.6.2.1 当浓缩倍数与回用水量较小时，浓缩污水经过深度脱氮单元处理后，满足达标排放标准可以直接排放，也可以与预处理后达标的生产废水混合后排放。

5.6.2.2 当浓缩倍数与回用水量提高时，浓缩污水经过深度脱氮单元处理后，除总氮外其他的个别指标不能满足达标排放标准时，深度脱氮出水循环进入生化单元进行处理，最后达标排放。

5.6.3 循环冷却水场排污水脱氮的技术路线

氮肥企业的循环冷却水场排污水的水量大，污染物浓度低，可以经过简单处理后达到排放标准。实际存在部分企业将生产废水处理出水与循环冷却水排污水混合后进行中水回用处理的情况，经过中水回用工艺实现企业内部废水循环利用，降低耗水量。该类水的处理可采用的工艺流程如图3所示。

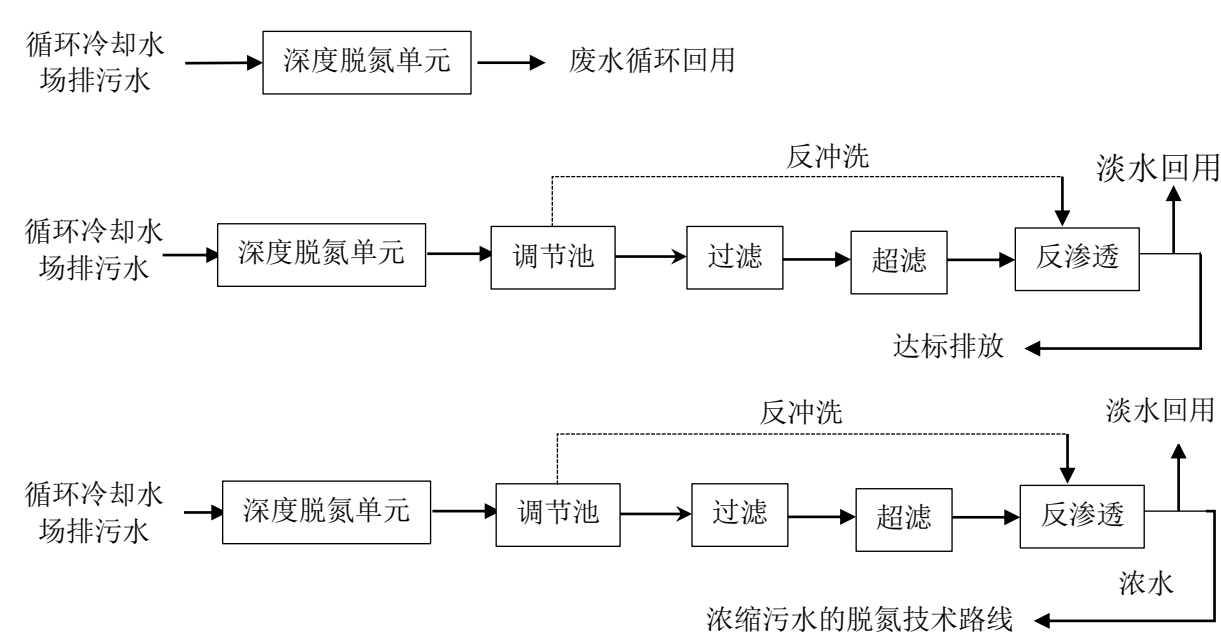


图 13 浓缩污水深度脱氮工艺流程图

5.6.3.1 鉴于循环冷却水场排污水水量大，污染物浓度低，该工艺路线中补充了对循环冷却水场排污水直接进行深度脱氮，废水循环回用的情况。

5.6.3.2 通过深度脱氮降低循环冷却水场排污水中总氮的浓度，其出水经过中水回用工艺后，出水中浓缩的污染物浓度仍满足达标排放标准的限值。

5.6.3.3 通过深度脱氮降低循环冷却水场排污水中总氮的浓度，其出水经过中水回用工艺，提高浓缩倍数减少排水量而产生的浓水不能满足达标排放标准，则进入6.2 浓缩污水脱氮的技术路线。

5.7 深度脱氮技术

氮肥工业废水的特点是氨氮含量高，化学需氧量相对较低，提高企业循环用水率，提高浓缩倍数，减少废水排放量，总氮指标是限制其达标排放的主要因素之一。通过深度脱氮技术以求污染物排放达标，实现废水循环利用。深度脱氮技术因进出水总氮浓度、总氮脱除量和效率的不同而呈现出差异

5.7.1 处理工业生产废水尾水的深度脱氮技术

工业生产废水经过二级生化处理其出水满足 DB 41/538-2017 的排放标准，根据直接排放要求，出水总氮浓度的限值为 25 mg/L。因此，深度脱氮进水中总氮浓度宜为 25 mg/L。

5.7.1.1 工业生产废水尾水经过深度脱氮技术处理后，将出水总氮浓度降低至 15 mg/L 以下，宜采用的深度脱氮技术有：反硝化生物滤池，反硝化深床滤池，硫自养深度脱氮，混合营养深度脱氮，固定化微生物脱氮技术， ZHDN 深度脱氮技术。

5.7.1.2 工业生产废水尾水经过深度脱氮技术处理后，将出水总氮浓度降低至 10 mg/L 以下，宜采用的深度脱氮技术有：反硝化生物滤池，反硝化深床滤池，硫自养深度脱氮，混合营养深度脱氮， ZHDN 深度脱氮技术。

5.7.1.3 工业生产废水尾水经过深度脱氮技术处理后，将出水总氮浓度降低至 5 mg/L 以下，宜采用的深度脱氮技术有：混合营养深度脱氮， ZHDN 深度脱氮技术。

5.7.2 浓缩污水的深度脱氮技术

浓缩污水中总氮的浓度根据中水回用工艺浓缩倍数的不同而有差异，进入深度脱氮装置的总氮浓度范围为 50-150 mg/L。

5.7.2.1 浓缩污水的总氮浓度为 50 mg/L 时，经过深度脱氮技术处理后达到 DB 41/538-2017 的直排标准（总氮浓度为 25 mg/L），宜采用的深度脱氮技术有：反硝化生物滤池，硫自养深度脱氮，混合营养深度脱氮，ZHDN 深度脱氮技术，AO+沉淀池。

5.7.2.2 浓缩污水的总氮浓度为 50 mg/L 时,将出水总氮浓度降低至 15 mg/L 以下,宜采用的深度脱氮技术有:混合营养深度脱氮, ZHDN 深度脱氮技术, AO+沉淀池。

5.7.2.3 浓缩污水的总氮浓度为 50 mg/L 时,将出水总氮浓度降低至 10 mg/L 以下,宜采用的深度脱氮技术有:混合营养深度脱氮, ZHDN 深度脱氮技术, AO+沉淀池。

5.7.2.4 浓缩污水的总氮浓度为 150 mg/L 时,经过深度脱氮技术处理后达到排放标准中的限值,宜采用的深度脱氮技术有: ZHDN 深度脱氮技术, AO+沉淀池。

5.7.3 循环冷却水场排污水的深度脱氮

循环冷却水场排污水中总氮的浓度低于 15 mg/L,为实现水资源的节约,即可以经过深度脱氮技术后进行废水的循环利用,也可以继续通过中水回用工艺进行淡水回用。

5.7.3.1 将出水总氮浓度降低至 5 mg/L 以下,可以直接进行废水循环回用,也可以通过中水回用工艺进行淡水回用,宜采用的深度脱氮技术有:反硝化深床滤池,硫自养脱氮滤池,混合营养深度脱氮技术, ZHDN 深度脱氮技术。

5.7.3.2 将出水总氮浓度降低至 1.5 mg/L 以下,既可以直接进行废水循环回用,也可以通过中水回用工艺提高淡水回用量,宜采用的深度脱氮技术有: ZHDN 深度脱氮技术。

5.8 深度脱氮技术参数

罗列了深度脱氮技术的容积负荷、水力停留时间、滤速和构筑物占地面积等技术参数,其中构筑物占地面积以0.5万m³/d处理规模进行计算,如表1所示。

表11 部分深度脱氮技术的参数

废水类型	进出水总氮 (mg/L)	技术名称	RLV (kg/(m ³ ·d))	HRT (min)	μ (m/h)	构筑物占地面积 (m ²)	反洗周期 (d)
浓缩污水	从 150 降至 25	ZHDN 深度脱氮	0.8-2.5	90-225	6-10	240-440	1-2
		A/O+沉淀池	0.075-0.27	1000-2700	/	1000-2000	/
	从 50 降至 10	ZHDN 深度脱氮	0.8-2.5	20-75	8-12	70-150	1-3
		混合营养深度脱氮	0.3-2.0	30-200	5-8	100-400	1-1.5

		A/O+沉淀池	0.075-0.27	600-100	/	500-900	/
工业生产废水	从 25 降至 5	ZHDN 深度脱氮	0.8-2.0	20-40	8-12	40-80	2-3.0
		混合营养深度脱氮	0.3-1.5	25-90	6-10	50-90	1-2.0
循环冷却水场污排水	从 15 降至 5	ZHDN 深度脱氮	0.8-2.0	15-25	8-12	22-35	2-4.0
		反硝化深床滤池	0.3-1.5	20-40	5-10	30-60	1-2
		硫自养深度脱氮	0.3-0.8	20-50	3-8	35-60	1-3.0
		混合营养深度脱氮	0.3-1.5	18-35	6-10	27-45	1-2.0

5.9 其他

- 1、生化反应单元的辅助工程、电气自动化、设备材料，工程验收等内容参考 HJ 576、HJ 577 和 HJ 578 中的相关内容。
- 2、深度脱氮单元的仪表、自动化控制、安全等参考 GB/T 37528 中的相关内容。
- 3、深度脱氮单元的供电系统等内容参考 HJ 2014 中的相关内容。
- 4、检测项目，分别罗列了氨氮、凯氏氮、硝态氮、亚硝态氮、硫化物和总氮的水质检测方法，如表 2 所示。

表 12 相关水质指标检测方法

序号	检测项目	标准名称	标准编号
1	氨氮	水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法	HJ 535
2	凯氏氮	水质 凯氏氮的测定 硒催化矿化法	GB 11891
3	硝态氮	水质 硝酸盐氮的测定 紫外分光光度法	HJ/T 346
4	亚硝态氮	分子吸收分光光度法	GB 7493
5	硫化物	水质 硫化物的测定亚甲基蓝分光光度法	HJ 1226
6	总氮	水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解分光光度法	HJ 636

6 标准实施的可行性

6.1 技术可行性

传统的生物脱氮技术如 A/O 法、A/A/O 法、改良 A/A/O 法（倒置 A/A/O、UCT、MUCT、VIP、OWASA、JHB）、氧化沟法、SBR 法、SBR 法变形式（CASS、

CAST、DAT-IAT、AICS)、生物滤池、脱氮生物滤池法、MBR 法等已经比较成熟,设计、运行、管理等方面积累了丰富的理论及实践经验,同时也发布了相关技术规范,如《厌氧-缺氧-好氧活性污泥法污水处理工程技术规范》、《氧化沟活性污泥法污水处理工程技术规范》、《生物滤池法污水处理工程技术规范》、《脱氮生物滤池通用技术规范》、《序批式活性污泥法污水处理工程技术规范》等。随着对环境的日益重视,更严格的地方标准相应出台,如河南省的《合成氨工业废水排放标准》中对企业直接排放要求氨氮和总氮分别降低至 15mg/L 和 25mg/L 以下,他们均低于国家标准(氨氮和总氮分别是 40mg/L 和 50mg/L);对于企业间接排放要求氨氮和总氮分别降低至 30mg/L 和 50mg/L 以下。然而对于氮肥企业,尤其是面临着氮减排的企业,氮类污染物的去除仍面临着巨大挑战。尤其是对总氮的去除,氮肥企业在进行中水回用过程中会产生总氮的浓缩液,这部分浓缩液影响着企业废水的达标排放。因此,为了解决企业的达标排放问题,实现企业内部废水的循环利用,减少耗水量,需要对废水进行深度脱氮处理。目前比较先进的深度脱氮技术有反硝化深床滤池、ZHDN 深度脱氮技术、硫自养深度脱氮滤池、混合营养深度脱氮技术、固定化微生物脱氮技术、升流式流化床脱氮技术等。这些技术都具有工程化应用案例。因此,本标准的实施具备较为成熟可靠的技术可供借鉴,工程化应用实现了足够工程经验的积累,从技术上完全可行。从报导的杂志上检索到了一些技术的应用情况。

李海松等人在《环境科学》期刊^[1]中发表论文中提到郑州市五龙口污水处理厂应用 ZHDN 深度脱氮技术后,出水总氮低于 1.5 mg/L。在运行稳定后检测的数值指标如图 1 所示。

样本名	$\rho(\text{COD})$ /mg·L ⁻¹	$\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ /mg·L ⁻¹	$\rho(\text{TN})$ /mg·L ⁻¹	$\rho(\text{NO}_3^--\text{N})$ /mg·L ⁻¹	pH 值	COD 去除率 /%	NH_4^+-N 去除率 /%	TN 去除率 /%	NO_3^--N 去除率 /%	MLSS /mg·L ⁻¹
WLK_OD1	48.36	0.42	14.31	14.01	7.14	75.39	98.85	63.51	— ⁽¹⁾	5 732
WLK_OD2	38.31	0.36	15.96	15.45	7.37	78.35	98.86	60.79	—	5 854
WLK_OD3	36.36	0.30	16.72	16.36	7.42	80.25	99.31	63.01	—	5 741
WLK_OD4	29.59	0.35	20.37	20.10	7.21	86.91	99.26	65.65	—	6 215
WLK_AD1	32.63	0.32	1.2	0.17	7.80	—	—	91.61	98.80	3 938
WLK_AD2	32.63	0.32	1.2	0.17	7.80	—	—	91.61	98.80	3 938
WLK_AD3	32.63	0.32	1.2	0.17	7.80	—	—	91.61	98.80	3 716
WLK_AD4	32.63	0.32	1.2	0.17	7.80	—	—	91.61	98.80	3 716
WLK_AD5	35.26	0.38	1.4	0.20	7.84	—	—	91.23	98.69	3 352
WLK_AD6	35.26	0.38	1.4	0.20	7.84	—	—	91.23	98.69	3 352
WLK_AD7	35.26	0.38	1.4	0.20	7.84	—	—	91.23	98.69	3 514
WLK_AD8	35.26	0.38	1.4	0.20	7.84	—	—	91.23	98.69	3 514

图 14 ZNDN 深度脱氮技术 (WLK_AD) 在郑州市五龙口污水处理厂的应用

丁骏等人在《净水技术》期刊^[2]上发表的合肥某污水处理厂分别应用 Teral/Denite 反硝化深床滤池技术(一期、二期工程)和 Leopold elimi-NITE®反

硝化深床滤池技术（三期工程）后的脱氮效果。下图展示了 2019 年 10 月到 2022 年 3 月该技术的运行结果。

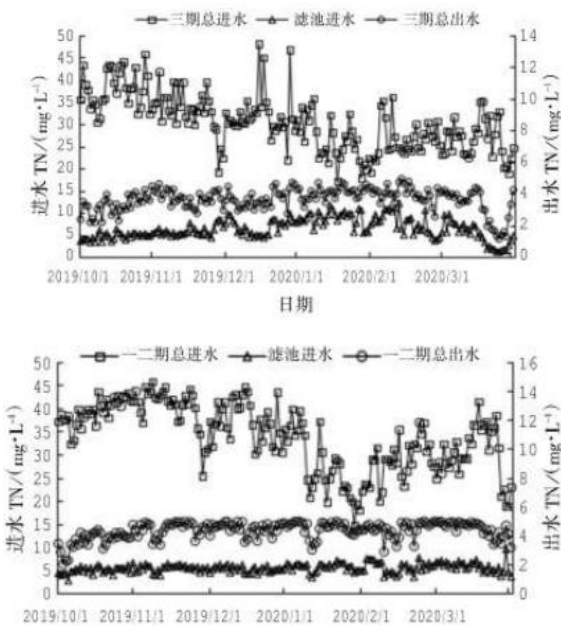


图 15 反硝化深床滤池技术应用的脱氮效果

李祥等人在《环境科学》期刊^[3]上发表的异养与硫自养反硝化协同处理高硝氮废水特性研究中，采用混合营养脱氮法，通过调控运行，可将出水中硝态氮的浓度控制在 10 mg/L 以内，脱氮效能稳定在 2.5 kg/(m³ d)。

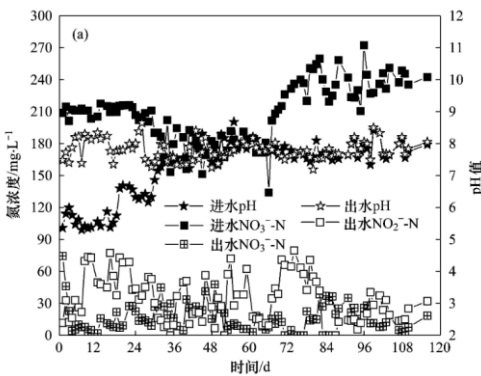


图 16 混合营养脱氮技术的脱氮效果。

参考文献：

- [1]、李海松,王柯丹,陈晓蕾等,总氮提标改造工程的微生物群落结构分析[J]. 环境科学, 2022, 43 (9): 4727-4735.
- [2]、丁骏,赵郅,史昊然等,两种反硝化深床滤池脱氮效果的比较与应用[J]. 净水技术, 2020, 39(s2): 65-68, 83。
- [3]、李祥,马航,黄勇,朱亮,杨朋兵,朱强 . 异养与硫自养反硝化协同处理高硝氮废水特性研究[J]. 环境科学,2016, 37(7): 2646-2651.

7 标准与相关文件的衔接

在 2006 年，我国出台了《清洁生产标准 氮肥制造业》（HJ/T 188-2006），标准中规定了氮肥制造业的水循环利用率。随后出台《合成氨工业废水排放标准》（GB 13458-2013）限制了氮肥企业生产废水中污染物排放浓度。为了促进我国污水治理工程技术的规范化，提升我国环境工程技术标准化及管理水平，建立了环境工程技术规范标准体系。如《厌氧-缺氧-好氧活性污泥法污水处理工程技术规范》、《氧化沟活性污泥法污水处理工程技术规范》、《生物滤池法污水处理工程技术规范》、《序批式活性污泥法污水处理工程技术规范》、《氮肥工业废水治理工程技术规范》。等。通过相应的技术处理，废水达到排放标准。

随着国家经济的快速发展，污水的排放量日益增加，已超过水体的环境容量，水环境污染严重。河湖水体出现富营养化、黑臭现象。湖泊萎缩、湿地退化等生态空间、水生态服务功能和价值下降。资源型缺水 and 水质型缺水问题仍然存在。国家相继发布了《关于推进污水资源化利用的指导意见》，《水利部关于实施黄河流域深度节水控水行动的意见》、《区域再生水循环利用试点实施方案》，等多项政策：加大工业废水资源化、推进高耗水企业的再生水的利用和内部废水循环利用。地方对各流域污染物排放标准进行修订如《黄河流域污染物排放标准》、四川省岷江、沱江流域水污染物排放标准》、《大清河流域水污染物排放标准》等，降低了污染物的排放限制。十四五期间，国家出台了节水、节能、减排等相应的政策。

氮肥制造企业在响应国家政策过程中，通过传统的脱氮技术难以满足企业需求。如企业通过中水回用装置，加大内部废水的循环利用，同时产生高氮浓缩液。该类废水影响企业的污水达标排放。同时也减少企业废水循环利用，增加新鲜水的使用。因此需要进行深度脱氮，解决企业内部问题，同时实现节水用水，促进企业绿色发展。该标准链接已公布的脱氮技术规范，同时包含国内外先进的深度脱氮技术；通过该标准的实施控制含氮污染物的排放量，缓解河湖的富营养化程度，加大企业内部的废水循环利用，减少新鲜水的取水，提高企业的清洁生产、绿色转型。

8 标准实施效益

氮肥行业的生产废水属于高氮废水，其排放既影响河湖的富营养化和水体环境，又对受纳水厂的总氮去除提出挑战。废水循环利用过程中产生的高氮浓缩液是制约企业节水、清洁生产的关键。因此，对废水实施深度脱氮是解决缺水和企业内部达标排放问题的双赢途径，提高企业内部废水循环利用，实现节水用水。该标准的实施具有显著的资源效益、环境效益和社会效益，对实现可持续发展目标具有重要保障作用。

资源效益。相比于污水达标排放，对污水深度处理减少企业的耗水量，增加企业再生水的利用率，将再生水纳入到水资源配置体系，再生水可以作为替代水源减少对新鲜水资源的开采和取用，缓解区域水资源供需矛盾。

环境效益。对中水回用产生的浓缩废水进行深度处理可进一步强化无机离子、氮磷等营养元素、微量有毒有害污染物、一般溶解性有机污染物等污染物的去除，可以有效地减少进入环境水体的污染物量。一方面可缓解水体的富营养化程度，改善水体环境；另一方面可缓解城市污水处理厂的受纳压力。同时解决企业因高氮浓缩废水而无法达标排放的问题。

社会效益。在促进企业发展的方式选择上，倡导发挥科学技术的创造性作用，不断提高人民整体文化素质，依靠科技提升资源利用水平，提升环境保护能力，保障经济增长质量和增长效益。通过企业的绿色转型，从企业发展本身来看，能够促进资源型企业的长久发展；对区域而言，有助于优化区域产业结构；从国家层面讲，有利于加快我国生态文明建设的步伐。

9 标准实施建议

（1）加强日常监督管理力度。要进一步加大对氮肥企业污水处理站的日常监督管理力度，确保各类污染源处理设施正常运行，满足企业内部废水循环利用，并达到排放标准。

（2）加强标准的宣贯。为了保证标准的顺利实施，标准发布后，要加强标准的宣贯力度，可通过培训会、报纸、网络、微信等途径，宣传标准的内容和作用，使标准深入到每个氮肥企业污水处理厂和公众。

（3）跟踪标准实施的效果。标准实施过程中，对于氮肥企业不同类型废水的处

理，尤其是浓缩污水的达标排放，冷却循环场排水的再生利用，减少企业的耗水量，跟踪技术的实际应用情况。

（4）及时进行标准评估。标准实施过程中，要及时对标准进行评估，发现标准实施过程中存在的问题，为标准的修订奠定基础。

（5）适时对标准进行修订。结合社会经济和企业生产结构，企业内部废水循环利用发展到一定水平时，适时对标准进行修订。

10 标准征求意见情况