

团 体 标 准

T/HAEPI XX—XXXX

氮肥工业废水深度脱氮技术指南

（征求意见稿）

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

河南省环境保护产业协会 发布

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 总体要求	3
5 技术指标	4
6 氮肥工业废水脱氮技术路线	5
7 深度脱氮技术	7
8 深度脱氮技术参数	8
9 其他	9

前 言

为贯彻落实《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》、《河南省水污染防治条例》、《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》等法律法规，保护和改善水生态环境质量，推动废水资源化利用，规范和指导氮肥工业废水深度脱氮的工作，结合河南省实际情况，制定本文件。

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由河南省环境保护产业协会组织提出并归口。

本文件起草单位：知和环保科技有限公司、郑州大学环境技术咨询工程有限公司

本文件主要起草人：

氮肥工业废水深度脱氮技术指南

1 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。

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
DB 41/2087河南省黄河流域水污染物排放标准

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

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。

3.2

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。

3.3

深度脱氮

指对氮肥企业需要处理的污水中硝态氮的脱除。

3.4

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。

3.5

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。

3.6

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。

3.7

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。

3.8

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。

3.9

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

3.10

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。

3.11

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。

3.12

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。

3.13

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。

3.14

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。

3.15

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。

3.16

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。

3.17

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。

4 总体要求

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

4.2 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。

4.3 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。

4.4 深度脱氮装置位于二级生化处理工艺后端。

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

4.6 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。

4.7 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 。

4.8 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。

4.9 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。

4.10 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。

4.11 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 技术指标

5.1 总氮的单位容积去除负荷

单位滤料容积单位时间内去除总氮的量，计算公式如下：

$$RLV = \frac{Q \times (C_i - C_e)}{V} \quad (1)$$

式中：

RLV ——总氮的单位容积去除负荷， $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ；

Q ——评价周期内平均日处理量， m^3/d ；

V ——滤料总体积或缺氧池的容积， 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 。

5.2 滤料总体积

$$V = \frac{Q \times (C_i - C_e)}{RLV} \quad (2)$$

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 ；

RLV ——滤池污染物容积负荷， $(\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d}))$ 。

5.3 滤池的总截面积

$$A_n = \frac{V}{H_1} \quad (3)$$

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。

5.4 滤速

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

(4)

式中：

μ——滤速，m/h；

Q——滤池的设计流量，m³/d；

A_n——滤池的总截面积，m²。

5.5 水力停留时间

$$HRT = \frac{V}{24Q}$$

(5)

式中：

HRT——水力停留时间，h；

Q——滤池的设计流量，m³/d；

V——滤池的总体积，m³。

6 氮肥工业废水脱氮的技术路线

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。

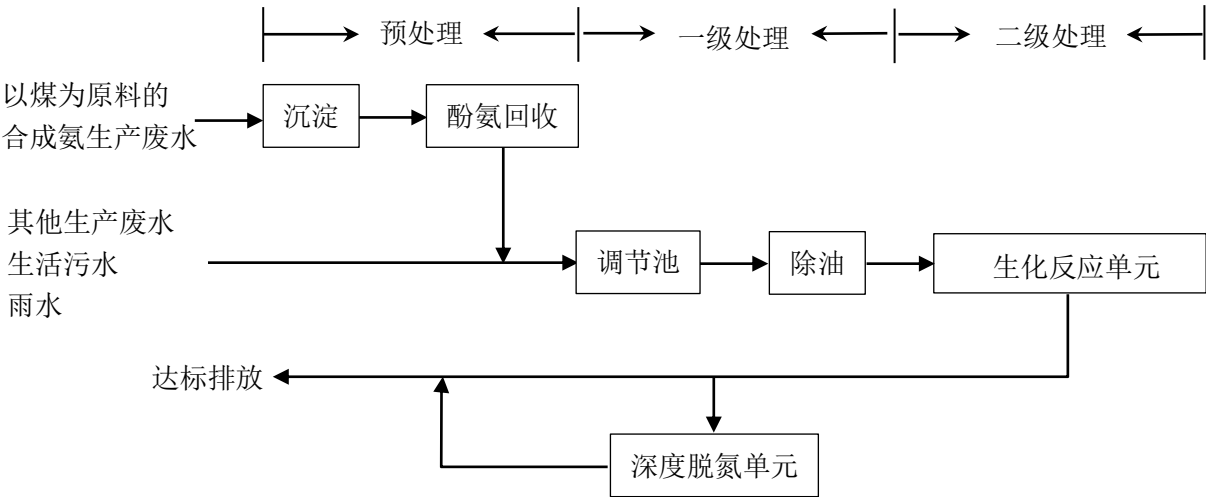


图1 工业生产废水脱氮工艺流程图

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。

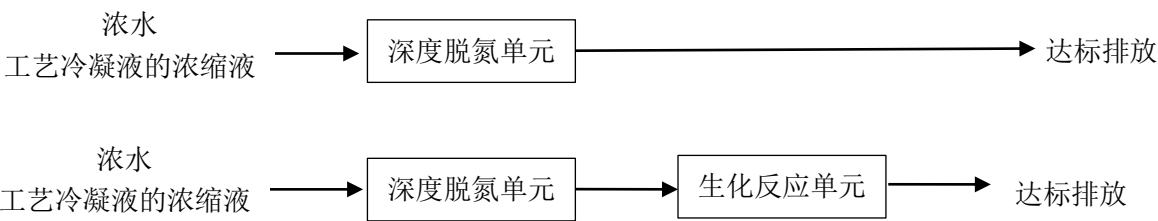


图2 浓缩污水深度脱氮工艺流程图

- 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。
- 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。

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。

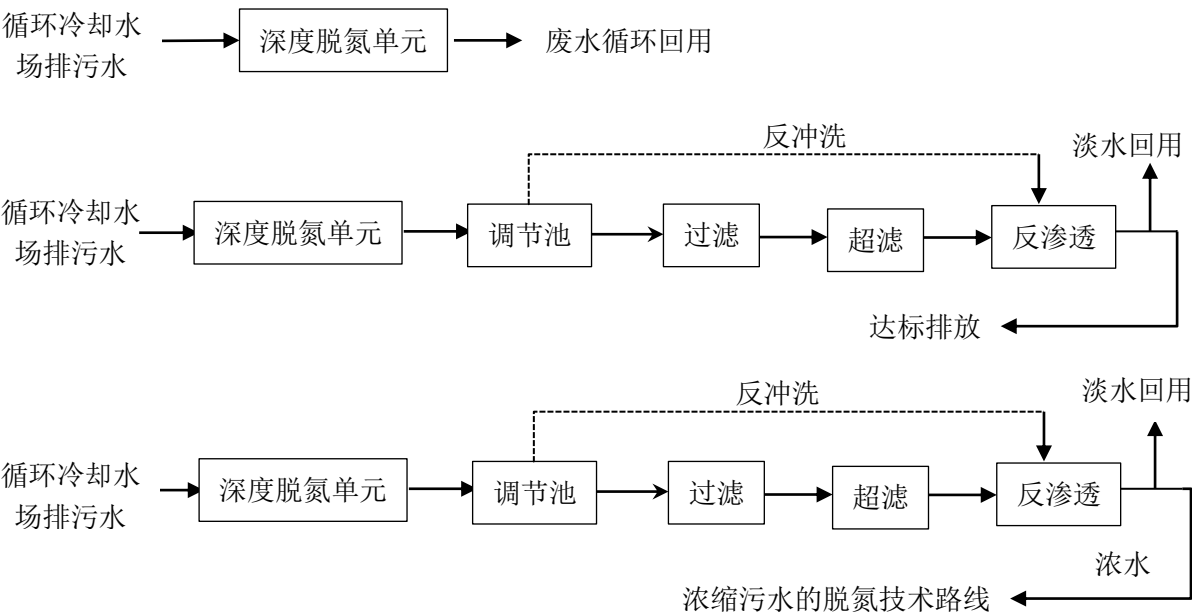


图3 浓缩污水深度脱氮工艺流程图

- 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。
- 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。
- 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。

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

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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 $0.5\text{m}^3/\text{d}$ 处理规模进行计算, 如表1所示。

表1 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 ($\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$)	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

9 其他

9.1 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。

9.2 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。

9.3 深度脱氮单元的供电系统等内容参考 HJ 2014 中的相关内容。

9.4 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2 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