

高氨氮废水的 研究发展

郝晓光 2025.4

长沙·2025化工园区高盐、高COD、高氨氮废水处理新技术与新装备应用



目 录

01

高氨氮废水数据概况

02

生物脱氮工艺的发展

03

物理脱氮的发展

04

化学脱氮的发展

05

回顾与总结

01.

高氨氮废水的数据概况



研发起源



高氨氮废水的自然危害

氮在自然界中发挥着至关重要的作用，发挥着各种功能，其中最重要的作用之一是作为活细胞中蛋白质的主要成分。在空气中也占据到了78%的含量。

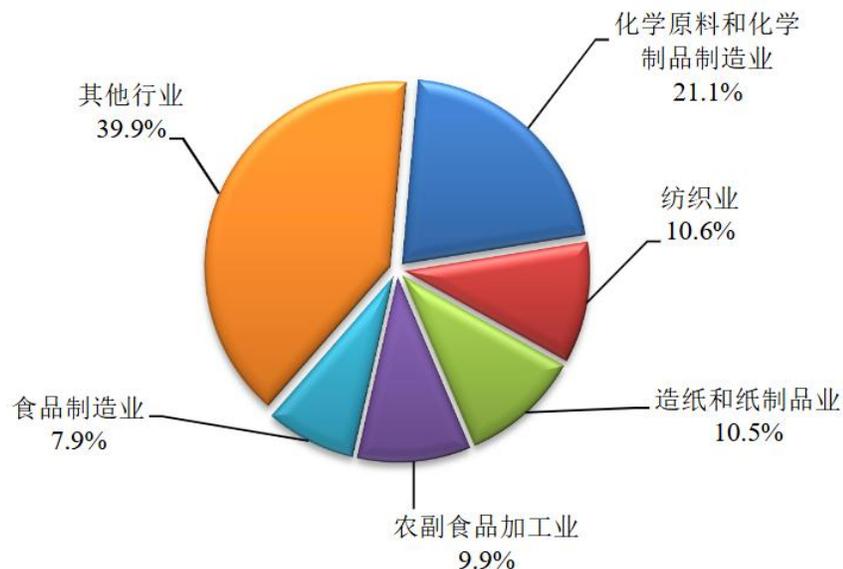
随着技术的快速进步和人口的增长导致水和废水中的氮含量升高，水中的氮类营养物质积累导致藻类迅速繁殖，形成覆盖整个水面的藻华，阻碍阳光进入水中，富营养化导致的水体下方缺乏阳光照射和氧气导致水生动物、植物的高死亡率，造成生态系统的退化。

藻华现象在亚洲、非洲、欧洲和美洲经常爆发。由于这一环境问题的严重性及其对生物和人类的深远影响，人们一直并将继续致力于开发更有效的方法，在废水排放到生态系统之前去除其中的氮。因此，有效去除高氨氮废水正成为一项重点的环境研究领域。

2023年中国生态环境统计年报

中国生态环境部2024年12月发布

行业数据



2023年各工业行业氨氮排放情况



2023年各地区氨氮排放情况

01

全国2023年氨氮排放量为119.3万吨。其中，工业源废水中氨氮排放量为1.2万吨，占1.0%；农业源氨氮排放量为29.2万吨，占24.5%；生活源污水中氨氮排放量为88.9万吨，占74.5%；集中式污染治理设施废水（含渗滤液）中氨氮排放量为0.1万吨，占0.1%。

02

2023年，氨氮排放量排名前五的地区依次为广东、湖北、四川、湖南和山东，排放量合计为41.3万吨，占全国氨氮排放量的34.6%。

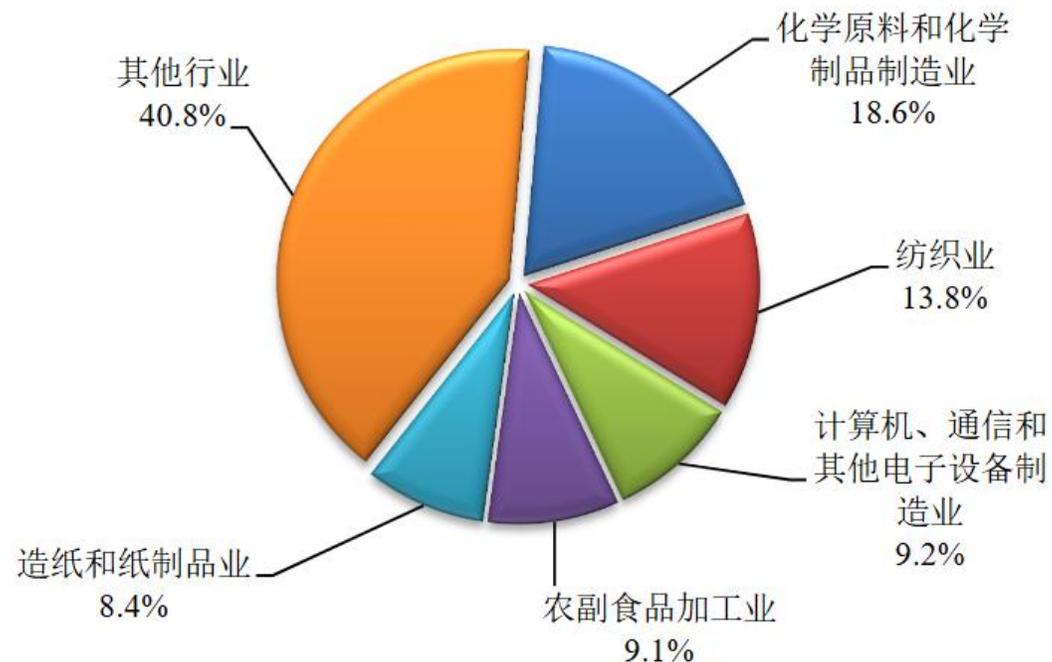
2023年中国生态环境统计年报

中国生态环境部2024年12月发布

2023 年全国及分源总氮排放情况

项目	合计	工业源	农业源	生活源	集中式污染治理设施
排放量/万吨	342.7	7.6	180.6	154.4	0.2
占比/%	—	2.2	52.7	45.1	0.05

03.



2023 年各工业行业总氮排放情况

04.

废水中氮磷的含量统计

通过收集相关的研究资料，对不同来源的水质中的氮磷等营养物质进行了统计。

废水类型	化学需氧量 (mg/L)	氮 (mg/L)	磷 (mg/L)	pH
生活污水	112.21–343.74	53.27–79.85 TN	4.46–6.90 TP	7.74–8.07
生活污水+ 黑水	1000–3000	40–45 NH4 +-N	-	-
		46–62 TN	-	-
厌氧反应器沼液	1220–1350	575–620 NH4+- N	30–42 TP	7.5–8.5
焦化废水	5231 ± 245	535 ± 29 TAN	-	8.1 ± 0.1
食物垃圾消化液	15,000 ± 3200	1600 ± 205 NH4+- N	90 ± 15 PO43-	7.8 ± 0.4
		2100 ± 300 TN	125 ± 16 TP	-
		2564 ± 101 TN	-	8.58 ± 0.18
垃圾填埋场渗滤液	6693 ± 602	2547 ± 270 NH4+- N	-	-
锰电解废液	32 ± 3.0	823 ± 4.0 NH4+	3.0 ± 1.0 TP	4.0 ± 0.3
半导体废水	-	25 NH4+- N	-	-
养猪废水	-	700 ± 350 NH4+- N	130 ± 18 PO43-	-
	9000 ± 2100	1100 ± 225 TN	160 ± 26 TP	7.2 ± 0.8
	27,131 ± 15,224	1308 ± 142 TAN	-	7.35 ± 0.19
	-	575 ± 116 NH4+- N	-	-
-	1955 ± 622	688 ± 143 TN	-	-

各类不同废水含有氮和磷化合物的浓度也不同，这些氮磷的化合物有些来自家用产品，例如洗涤剂，排泄物等；有些在农田退水中还含有大量来自肥料的氮和磷；在能源生产行业和金属工业产生的工业废水含有高浓度的营养物，养殖废水中存在着高氨氮问题。这些不同类型的废水中污染物的浓度范围不同。

这张表收集了城市污水、食品垃圾消化液、垃圾渗滤液和半导体废水，每种样品都具有独特的成分和浓度。通过详细的分类可以看到不同来源的废水所表现出的特定污染物特征，根据污染物进行量身定制废水管理是合理的设计策略。

高浓度废水的脱氮工艺类型

不同的水质决定了营养物质的去除难度和方式。



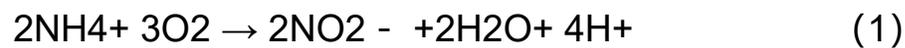
02.

生物脱氮工艺的发展



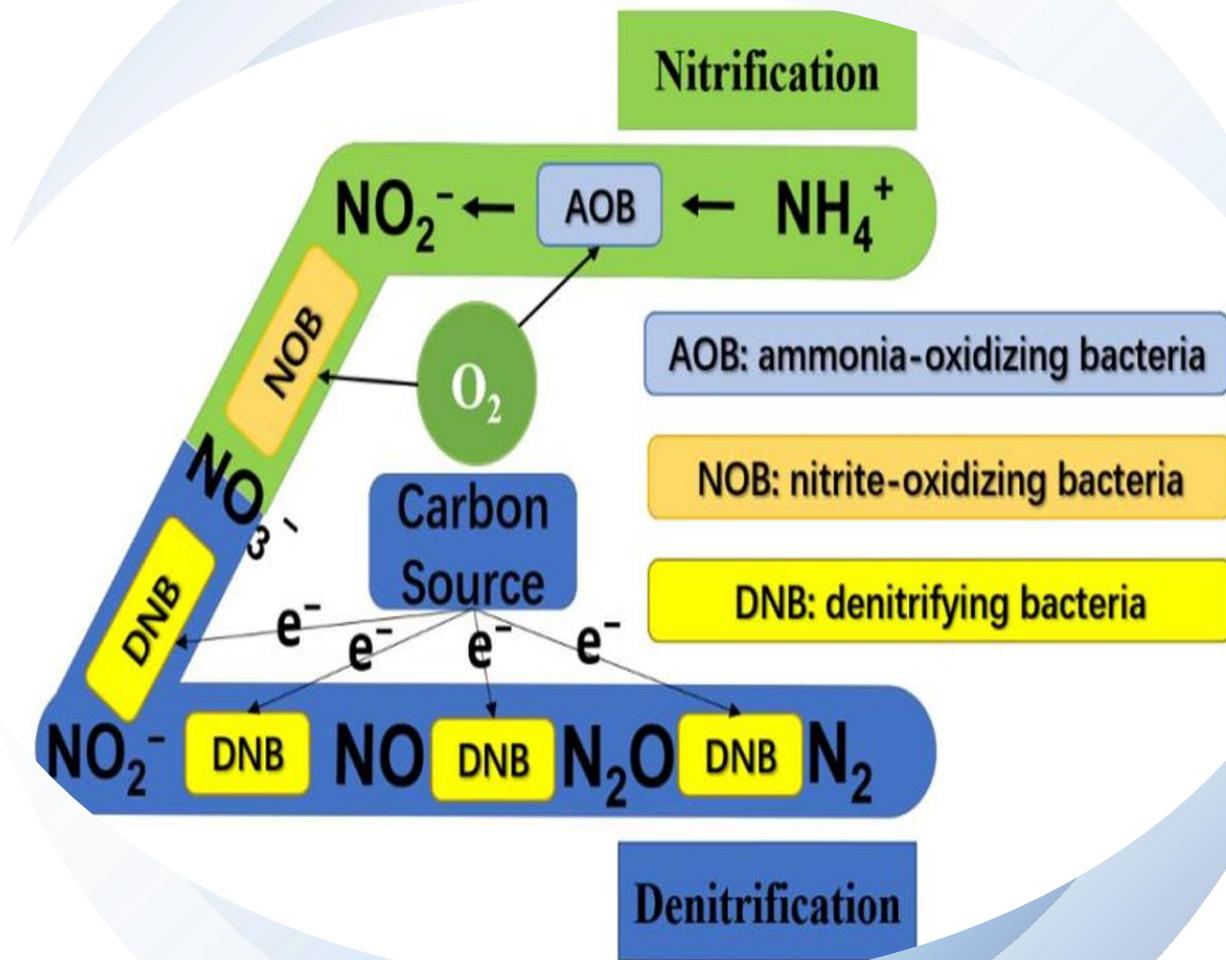
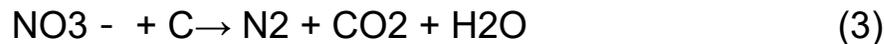
传统生物脱氮反应

微生物去除以铵态氮 ($\text{NH}_4^+ \text{--} \text{N}$) 来自水体中存在一个自然观察到的过程，其中铵离子被氧化为亚硝化菌将亚硝酸盐 (NO_2^-) 转化为硝酸盐 (公式 (1))，然后进一步氧化为硝化细菌将硝酸盐转化为硝酸盐 (公式 (2))，这一过程称为硝化作用，硝化过程依赖于氧气参与，因此需要有氧条件。



(2)

反硝化则相反，缺氧过程需要转化硝酸盐被各种细菌物种转化为元素氮，作为其代谢的组成部分活动。按照公式 (3)，硝酸盐可以以 N_2 的形式释放到大气中。



厌氧氨氧化



硝化过程中涉及亚硝化菌和硝化细菌，也称为短程生物脱氮 (SBNR) 过程，与传统的脱氮工艺相比没有二次氧化和反硝化缺氧条件，亚硝化菌和陶氏菌等细菌在厌氧条件下起着关键作用。浮霉菌门的某些细菌直接将铵和氮固定和去除，藻类通过将亚硝酸根离子同化为 N_2 来促进铵离子的去除，细菌和微藻之间的相互作用，从而减少氧气和碳源需求，同时实现高脱氮效率。

细菌-微藻联合



藻类也可以通过将铵离子掺入其生物质中用于生长和生物合成蛋白质来促进铵离子的去除。研究人员利用序批式生物膜反应器使细菌和微藻共生。该装置用于处理厌氧消化池沼液废水，实现了90%的 NH_4 去除率，新工艺节省了50%以上的外部碳供应，并降低了氧气消耗，藻类的参与使光照成为主要的影响因素。

石墨烯衍生物脱氮促进

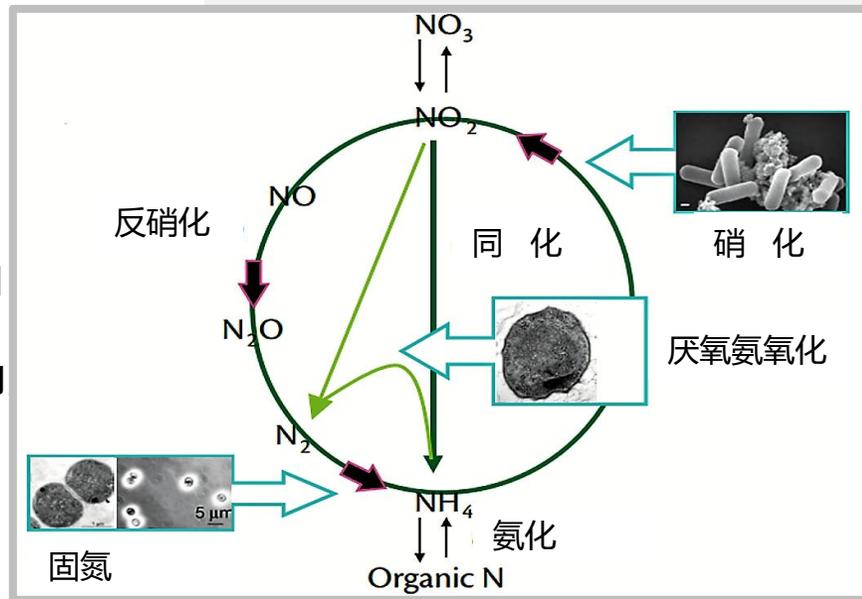


生物脱氮反应的细菌群落由石墨烯衍生物促进时，TN去除率显著提高，范围从19.8%到46%。这意味着TN去除率显著增加了125%。值得注意的是，这些发现强调了石墨烯衍生物在调节群落动态和促进提高脱氮方面的重要作用揭示了有助于提高效率的关键细菌因素。

盐度条件下脱氮反应的适应性



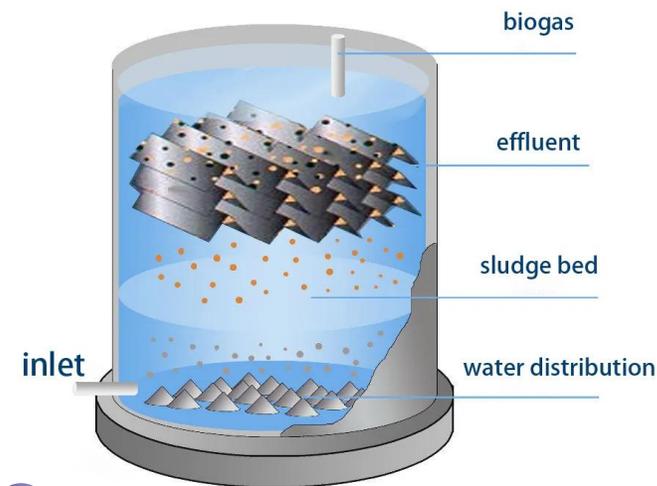
不同盐度条件下由金杆菌属领导的微生物群落处理。当盐度水平增加到约3%时，微生物优势发生了变化，硝化单胞菌、黄单胞菌、镰刀菌和贝利菌成为最具影响力的菌属。硝化-反硝化效率达到了96%。这一结果强调了采用传统硝化-反硝化技术有效处理含盐量高的废水的实用性和可行性。



悬浮床的生物脱氮研究

01. ——— 02.

悬浮生长生物反应器的设计更为精简，从而降低了处理费用，系统可以独立运行，可作废水中高浓度氨氮的处理工艺。悬浮生长生物反应器可以结合多种微生物，包括硫化细菌、同时硝化-反硝化(SND)、内源反硝化和厌氧氨氧化，实现污染物的高效去除。



01 复合工艺CAS

研究人员制作独立的厌氧悬浮污泥连续流生物反应器处理炸药和烟花行业产生的含高氯酸铵(NH_4ClO_4)的废水。该废水含有 120mg/L 和 100mg/L $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 。装置将厌氧氨氧化和硫自氧化微生物结合为CAS系统，在 30°C 的温度下运行，水力停留时间(HRT)为3.5小时，pH为7.3。可达到达到85%的TN去除率，当加入 ClO_4^- 导致胞外聚合物(EPS)分泌增加，可使去除率进一步增加到99%。

02 单个反应器内的SND

在单个生物反应器采用SBR的控制模式，设定2.5h、1.5h和4h的交替厌氧、需氧和缺氧条件，总水力停留时间(HRT)为8小时。系统在 20 至 25°C 的温度下运行。连续运行233天后的 NH_4 去除率达到了94%，根据检测厌氧氨氧化细菌和反硝化细菌在TN去除率中起着关键作用，分别贡献了79%和21%。

03 UASB的脱氮

研究人员对好氧氨氧化细菌(即comammox)在以厌氧氨氧化为主的上流式厌氧污泥床(UASB)生物反应器中对低浓度城市污水处理的作用进行了研究。USAB反应器的工作体积为5L，处理城市污水时HRT为3.7h，温度和C/N比分别为 30°C 和1.8。在合成废水条件下进行微生物驯化后，以城市污水为进水，以氨和亚硝酸盐为氮源，最终达到93%TN去除率。

固定床的生物脱氮研究

将微生物生长嵌入高表面积的保护材料（例如聚合物）内，形成生物膜，与活性污泥共存可带来许多好处。这些优点包括降低死亡率、完全隔离生物污泥和液相、提高处理效率以及形成坚固的生物结构。这可以同时促进好氧和厌氧微生物生长，这是由于生物膜外表面（而不是内部）部分暴露于溶解氧。表面形成的 EPS 基质可以有效地将细胞“粘附”到生物载体上，微生物培养物的管理和转移变得更加方便，从而实现优化目的。

MBBR -

生物膜在众多不同的生物载体上形成，这些生物载体通常通过混合和/或曝气悬浮在废水介质中。研究表明两级缺氧/好氧 MBBR 从主要城市污水出水中去除氮的性能。生物载体分别填充了缺氧池和好氧池的 40% 和 50%。夏季出现了最高的 TN 去除率和氨氮去除率分别为 92% 和 98%，在冬季处理效率降低可能是由于这个季节微生物活性较低造成的。

新兴的悬浮材料

利用聚乙烯醇/海藻酸钠(PV/SA) 珠粒层状双氢氧化物 (LDH) 固定化细菌，通过硝化-反硝化去除合成废水中的氨、硝酸盐、亚硝酸盐和总氮。200 mL 固定化生物反应器填充至其体积的 10%，在 26 °C 和 pH 为 8 的条件下运行，表现出优异的处理效率。添加 0.6 g MgAl-LDH（镁铝层状双氢氧化物）可去除 90% 90% 和 98% 的 NH₄ 去除率、NO₃ 去除率和 NO₂ 去除率。

玄武岩纤维

玄武岩纤维 (BF) 作为生物载体固定微生物培养物，以处理高弹性锂电池浆料废水中的氮含量，BF 具有大的表面积、耐腐蚀性，并且能够形成三维结构，从而允许在 SND 中形成缺氧层和好氧层。运行时间为 HRT = 12 h、温度为 27 °C，pH = 7.6。BF 生物反应器在 TN 和 NH₄⁺ N 去除效率分别为 77% 和 75%，计算表明，总氮去除率和底物最大比反应速率分别为 4.462 kg/m³/d 和 0.323 mg N/mgVSS/d。



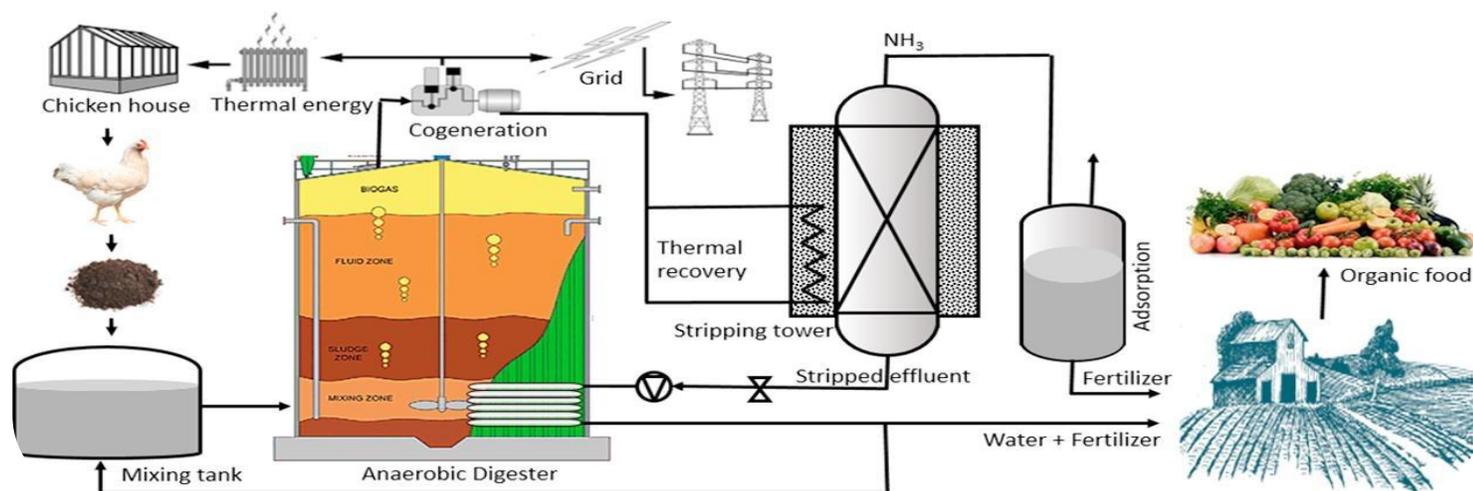
03.

物理脱氮的发展



高浓度氨氮废水物理脱除

空气吹脱高浓度氨氮废水



蒸汽从废水中去除氨 (NH₃)。其基本化学原理是氨气溶解在水中，弱碱在水中充当弱酸。这会导致铵离子和氢氧化物的形成，从而降低水体的pH 值。



通过添加碱度 (例如 CaCO₃) 并提高该系统的 pH 值, 可以迫使反应向左进行, 将所有铵完全转化为氨。然后将这种处理过的系统引入汽提塔, 氨将从顶部去除, 研究表明氨去除率受 pH 值的影响最为显著 (最佳值为 10.5) 与曝气量也表现出正相关性。

对蒸汽吹脱深入研究发现微波预处理可提高传质系数和汽提效率 (高达 99.25%), 微波热量在分子水平上增加了动能。用高频电场代替微波处理可以进一步降低该技术的成本, 高频电场可以产生与微波类似的效果。

高浓度氨氮废水物理脱除

吸附与离子交换.



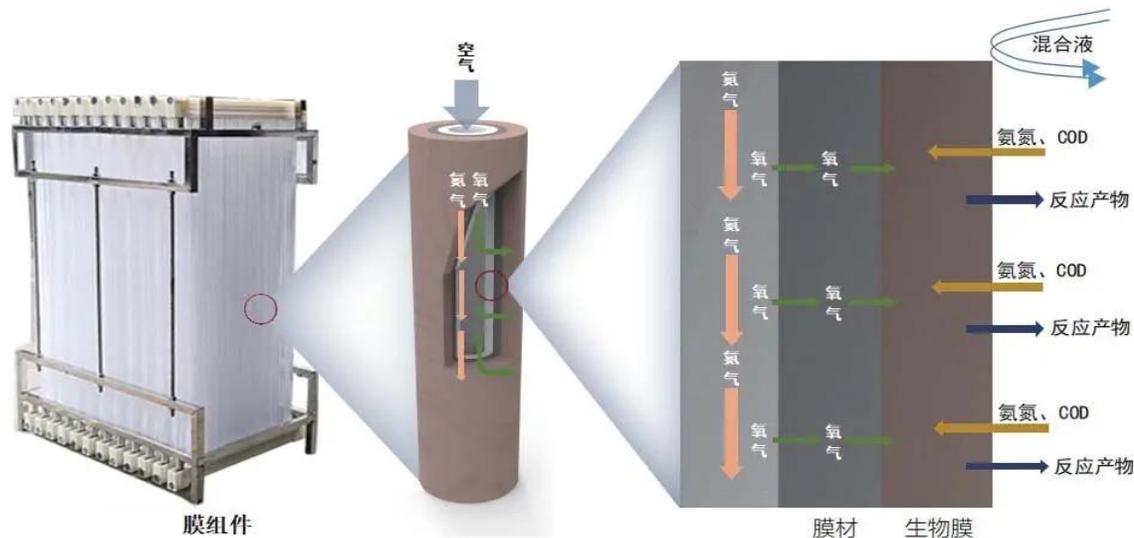
活性炭吸附的研究.

吸附氨/铵氮，其中最重要的工艺参数pH值、吸附剂用量和接触时间，有去机除酸率可和增吸强附其容量。将有机酸应用于活性炭去除垃圾渗滤液中氨氮的性能研究表明。添加添加有机酸后，其吸附效果从 64% 提高到了94%，吸附容量由1.48mg/g 提高到3.06mg/g。实验测量的NH₄去除率从64%到94%。

沸石去除氨氮的研究发展.

合成沸石 ($K_{12}Al_{10}Si_{10}O_{40}Cl_{28}H_{20}$) 从市政废水中去除氨氮。由于市政废水中常见的进水氨氮浓度变化，离子交换容量和NH₄去除率分别在 0.9–17.1 mg/g 和 28–96% 之间变化，去除效率在较高值时达到峰值。工业盐水 (KCl) 再生在第一个循环中的再生效率为 94%，在第 2- 6 个循环中降至约 25%。采用离子交换技术并进行再生，可分别降低25%的累积能量需求、66%的全球变暖潜能值和62%的海洋富营养化潜能值。当离子交换与电极耦合处理印染废水时，NO₂和NO₃的去除率分别至少为71%和95%以上。

高氨氮废水膜工艺研究 MABR与过滤.



MABR工艺.

生物膜中的微生物被固定在膜表面，膜管由硅橡胶制成，并由环氧树脂支撑，空气/氧气通过膜壁扩散以供应氧气，生物膜中的微生物群落以变形菌和拟杆菌为主。在优化过程中应考虑许多关键因素，例如污染物负荷率、pH 值和水力停留时间 (HRT)。研究表明采用 MABR 去除合成染料废水中的硝基苯胺 (NA)，在最佳条件下，去除负荷率和NH₄去除率分别为0.118 kg/m³.d和98%，而TN去除率和COD去除率分别为 88.52% 和82.40%。

将陶瓷纳滤膜与氧化石墨烯 (GO) 和聚乙烯亚胺 (PEI) 的多层组合用于处理含 NH₄ 的半导体废水，水渗透性降低，与原始陶瓷 (无双层) 相比，铵保留率(R_n)增加了约8倍，并且在实际半导体废水进行测试时，结果表明3个双层比 10 个双层具有更好的铵保留率。在双层中添加 GO和 PEI 分别将三层和十层双层的 FRR 提高到 71% 和 91% (从 39%)。

04.

化学脱氮的发展



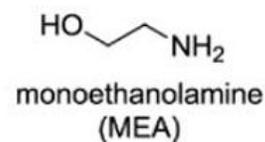
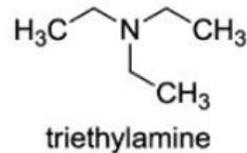
高级氧化去除高浓度有机氮

高级氧化AOP

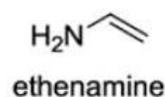
高级氧化工艺 (AOP) 已成为从废水中去除有机氮化合物的有效技术。有机氮化合物通常存在于工业和市政废水中，包括各种污染物，如胺、酰胺、吡啶和其他含氮有机分子。产生的羟基和其他强氧化剂自由基可以有效降解和矿化这些复杂的有机污染物。AOP靶向和去除有机氮化合物的主要机制包括氧化、羟基化和碎片化。这些过程将复杂的含氮分子分解成更简单、危害更小的副产物，例如氮气、二氧化碳和水。使用AOP去除有机氮化合物具有诸多优势，包括高效、广谱活性以及将污染物矿化成无害最终产物的潜力。

AOP

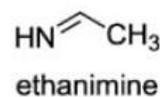
胺类



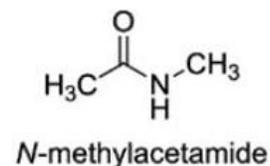
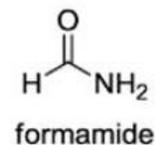
烯胺



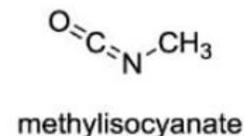
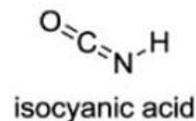
亚胺类



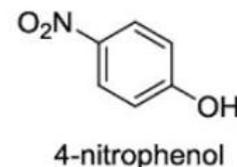
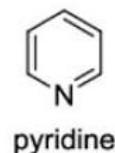
酰胺



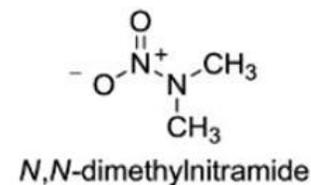
异氰酸酯



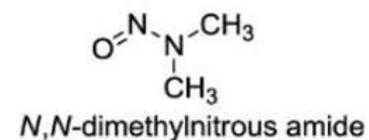
芳香族N



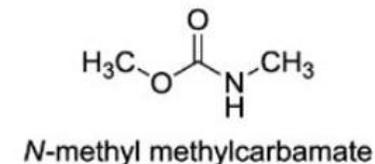
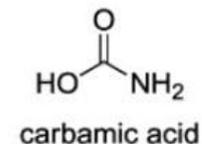
亚硝胺



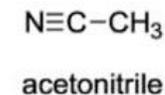
亚硝铵



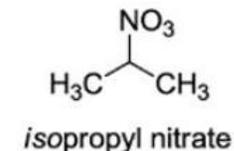
氨基甲酸酯



腈类



有机硝酸盐

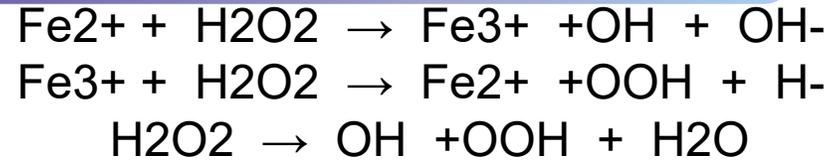


AOP工艺类型

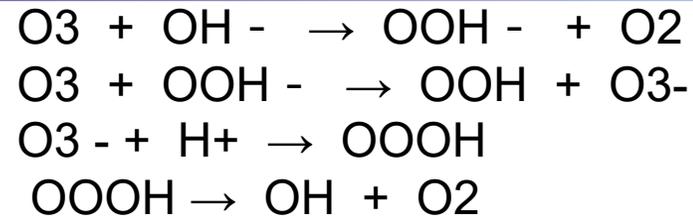
高级氧化产生羟基自由基OH-

在不同类的AOP反应中，羟基自由基可以通过将H₂O₂与Fenton试剂中铁离子生成；也可以通过臭氧化或紫外线产生。根据研究AOP可以有效降解剧毒的含砷和氮化合物洛克沙肿/ROX (C₆AsNH₆O₆)。利用芬顿反应，在间苯二酚甲醛树脂存在下，Fe²⁺与H₂O₂发生反应产生自由基。使用该组合，新兴有机污染物 (EOC) 的TOC去除率分别达到 75%和 50- 64%；此外，几乎所有的砷都被有效去除。

芬顿试剂产生羟基自由基：



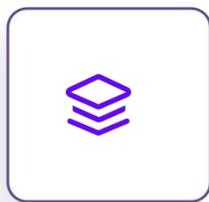
臭氧化产生羟基自由基：



紫外线产生羟基自由基：



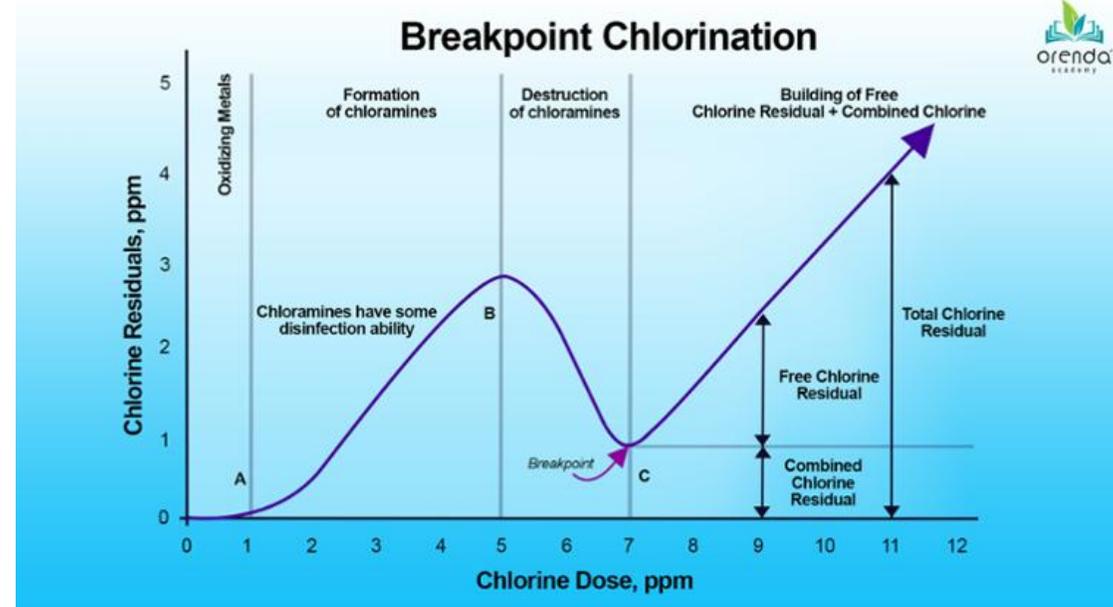
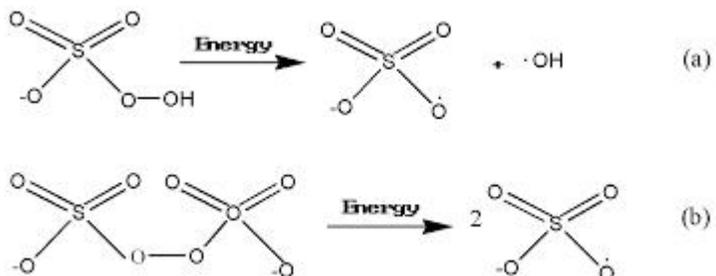
其他的化学氧化剂



硫酸盐

硫酸基氧化剂已被证明能够氧化氨基化合物。研究人员对过硫酸盐分解合成废水中苯胺的能力进行了研究。他们将其性能与电解支持的过硫酸盐处理进行了比较，其中电解通过从氧气还原和水的氧化中获得的氧化物来增强介质。经过 7 小时的间歇操作后，电解-过硫酸盐法的 TOC 去除率比单独使用单个工艺高出约三倍

(55%)。这一结果表明存在协同关系，这是通过还原溶液中的过硫酸盐生成更有效的硫酸盐氧化剂。在较高的 pH 值、温度、过硫酸盐浓度和电极电位下，去除率更高。



折点加氯

氯化法可有效去除废水中的氮化合物，尤其是氨。氯在水中发生反应，生成次氯酸 (HOCl)，随后分解为次氯酸盐 (OCl⁻)。氯化法可有效去除废水中的氮化合物，尤其是氨。首先，这些成分作为主要的消毒剂进行水体消毒，随后 HOCl 与氨发生序列反应，在折点氯化后将其转化为元素氮、亚硝酸盐和硝酸盐。折点氯化标志着任何额外的氯都以游离氯的形式存在，表明没有其他可氧化的物质可供其反应。(OCl⁻)。

05.

回顾与总结



以往研究的不足

高浓度氨氮废水的处理工艺研究有了长足发展，但仍存在一些问题



以往的研究大多经常基于传统的处理方法，例如活性污泥法程序和生物营养物去除，而无研究可用于针对废水中的特定氮成分的新技术，这可能会阻碍脱氮的有效性和长期可行性。

过度关注传统脱氮



过去的研究未能将脱氮工艺可能造成的生态后果考虑在内，例如生产有害的副产品（折点加氯）或与此相关的碳排放能源密集型技术。

缺乏对环境后果的全面评估。



尖端技术的应用不足，如膜生物反应器、电化学方法或新的生物过程，应深入研究这些技术的脱氮效率。

缺乏对尖端技术的有效整合。



许多研究没有考虑从高氨氮废水中提取有用营养物或能量的可能性，忽视了资源回收的潜力，缺少实施可持续废水处理方法的机会。

缺乏对资源回收机会的关注

在未来的研究中应提高氨氮废水处理方法的 有效性、耐久性和环保性



- 1、深入了解氮形态：未来的研究应侧重于独立理解和处理不同的氮形态，考虑到不同的与消除氨、硝酸盐和亚硝酸盐有关的困难。
- 2、前沿处理技术研究：研究人员应指定更加重视对尖端技术的研究，例如膜过程、电化学方法和结合自然的处理方法，提高脱氮的有效性和长期可行性。
- 3、综合环境影响评估：未来的研究应进行全面的环境影响评估，考虑氮的生命周期分析脱氮技术的可行性，解决任何潜在的环境不利因素。
- 4、智能监控和控制系统集成：通过实施智能监控和控制系统，可以实时优化脱氮运行工艺，从而提高效率并降低运营费用。
- 5、重视资源利用和循环经济的实施：应重点研究从高氨氮废水中提取资源的可能性，从而促进废水处理领域的循环经济发展。

未来的高氨氮废水处理需要通过创新和跨学科应用，采取综合的合作策略，将技术改进、环境影响评估和资源回收高度重视结合起来，才能更加高效、可持续的实现水环境保护和改善。





感谢聆听.

郝晓光 长沙 2025.4

