scan全光谱在线硝氮分析仪在污水工艺过程中的监测方案

1.背景概述

1)硝态氮来源

硝态氮是指硝酸盐中所含有的氮元素。水和土壤中的有机物分解生成铵盐，被氧化后变为硝态氮。以硝态氮为主，再加上亚硝态氮、氨态氮和有机态氮总称之为总氮。主要来源有：

a)化肥的过量使用

b)生活污水及粪便引起的污染

c)工业污水的排放

d)地下水的滥采

2)硝态氮危害

地表水和地下水中硝酸盐氮含量升高，危机地下水水质安全。饮用水中硝酸盐氮浓度过高容易引起血液中血红蛋白的增加，过量摄入含有硝酸盐氮的水引发消化道癌症。过量使用氮肥导致土壤硝酸盐含量升高，导致蔬菜硝酸盐积累，人体摄入后可转化亚硝酸盐，致癌。

3)日益严格的控制

a)2016年将《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)要求由一级B提高至一级A，总氮排放由20mg/L提到至15mg/L

b) 各地方标准的实施，比如江苏2018 年12月颁布的太湖地区城镇污水处理厂及重点工业行业主要污染物排放限值（DB32/1072-2018）提标技术要求将总氮排放由一级A的15mg/L 提高至12mg/l。2017年安徽环保厅颁布的巢湖流域城镇污水处理厂和工业行业主要水污染排放限值规定：新建城镇污水处理厂总氮排放小于10mg/L

c)国家地表水环境质量标准中规定集中式生活饮用水地表水源地硝酸盐小于10mg/l

2.硝态氮在线监测的特点

1)实现自动化、实时远程监控

人工检测包括取样、已处理、分析、结果反馈等一系列过程，在线监测可以采用与实验室相同的分析方法，同时又具有能取代传统、繁琐的人工分析，克服水质监测汇报反应时间长，信息滞后的不利影响，达到实时、远程、准确、自动监测的效果。

2)提供符合国家标准的监测指标

高性能的硝态氮分析仪器采用符合国家标准的水质分析方法，并可升级具有超标报警和超标留样等功能，通过进一步的现场人工定期抽检，实验室分析，可以提供更加全面的水质监测报告数据。

3)预防污染事故，保障公共卫生安全

水质安全关系到千家万户的健康和经济利益，也涉及到当地的社会声誉和绿色GDP，在线监测可及时有效的发现水质污染，及早发现及时示警，防止意外突发事件发生。

4)★优化水厂水处理工艺

根据水厂进出水、工艺过程水质状况，反馈于水厂的水处理工艺过程，改进水处理工艺，指导水处理过程，降低工艺成本，提高水质质量。

5)为区域水质长期稳定提供可靠依据

提高区域水质历史数据，反映水厂运行状况，根据历史数据的记录，发现供排水水质季节性规律，为管理者提供系统决策依据，提高决策及时性、科学性。

3.监测点位分布

从硝态氮的分布来看，硝态氮监测主要集中于景观及饮用水水源地、污水处理厂出水，污水处理厂各工艺段，工业排口等。

1)水源地

根据《地表水环境质量标准》GB3838-2002对地表水功能分类和保护目标，对水域功能和标准进行了分类，依据进本项目的标准值分为五类，不同类别执行不同标准值。各大景观公园、湿地湖泊水质监测以及饮用水水源地监测执行不同类别的标准值，比对集中式生活饮用水地表水源的NO3-N 的限值小于10mg/L。确保供水安全需要对NO3-N实时监测。

2)污水厂进出水

各污水处理厂总排水口

3)★污水厂工艺段

根据《城镇污水处理厂污染物排放标准》规定由一级B 提高至一级A，总氮排放由20mg/L降低至15mg/L，在一些发达地区尤其是重大湖泊、流域对污水的排放更加严格，一些发达地区的区域排放标准中执行12mg/L 甚至是10mg/L的严格要求。在污水处理工艺中，脱氮包括化学法和生物法，由于化学法产生二次污染，而且成本高，所以一般使用生物脱氮技术。生物脱氮反应主要集中在生化池的缺氧、好氧池，深床滤池。脱氮过程中硝化反硝化细菌都需要有机物才能存活，特别是在反硝化过程中如果碳源不足，需要在生化池以及滤池投加碳源达到最佳脱氮目的。碳源又比较昂贵，如果没有硝态氮数值的参考，极易造成投加的不足或者过量。不足或者过量一方面带来出水总氮忽高忽低，出水不达标，二是造成碳源浪费，增加运行成本。综上因素，污水处理工艺段的生化池，深床滤池需要硝态氮数值作为工艺的眼睛，实时了解硝态氮浓度变化趋势，指导碳源投加，实现精确控制，保证出水总氮排放稳定达标，降低运行成本。

如下图所示，缺氧池及滤池以及进水和出水点需要安装硝态氮分析仪器。

案例介绍：

生化池投加碳源量跟溶解氧、内回流比、硝态氮数值密切相关，合肥某污水厂目前缺氧池投加碳源量主要根据化验室化验出来生化池和缺氧池硝态氮的数值来调整碳源投加量，但由于化验的滞后性和进水水质波动性较大，经厂内讨论拟定在生化池安装硝态氮仪表，作为精确投加碳源的一个依据。厂内通过每天对安装在内回流渠、缺氧池硝态氮仪表数据进行跟踪比较，通过对近一个月的数据进行跟踪比对发现：

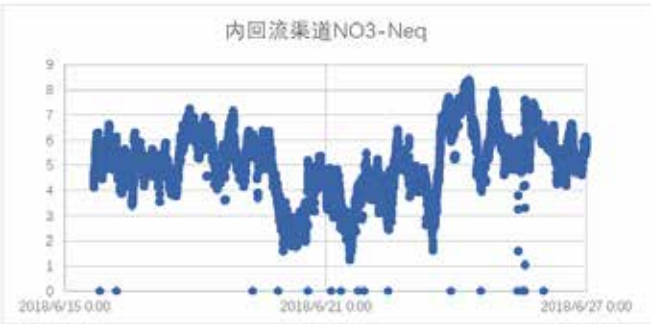


图1. 内回流原始数据

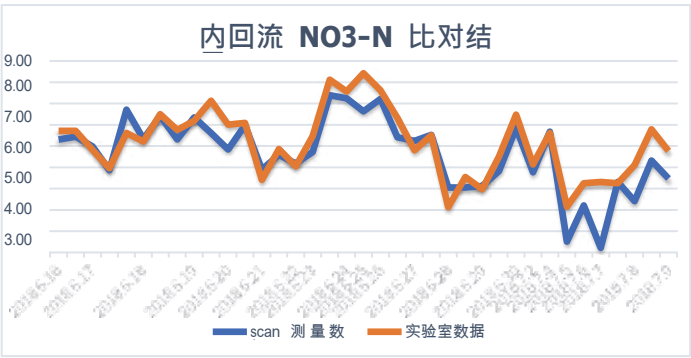


图2. 内回流比对数据

从6 月15 日-7 月12日内回流渠道的硝态氮数据不难发现，生化池出水硝态氮变化较大，最低可达到1mg/L，最高可达到8mg/L，如果要启用多功能投加碳源脱氮，必须了解好氧末端的硝态氮数据，否则易造成碳源过量投加或投加不足两种极端情况，如果仅通过人工化验碳源投加量，必然会造成工艺调整滞后，导致生化池总氮忽高忽低，达不到理想的脱氮效果。后期通过技改将一部分进水引至多功能区进水，同时增加氨氮、硝态氮仪表数据为工艺调整作指导，这样更利于精确曝气和精确加药实施。

图3. 缺氧池出水数据

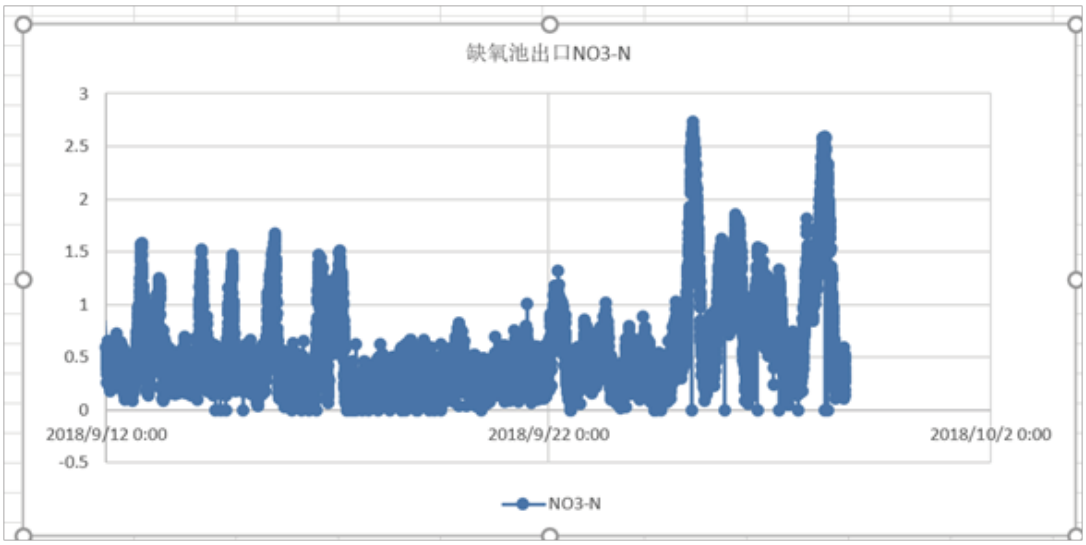
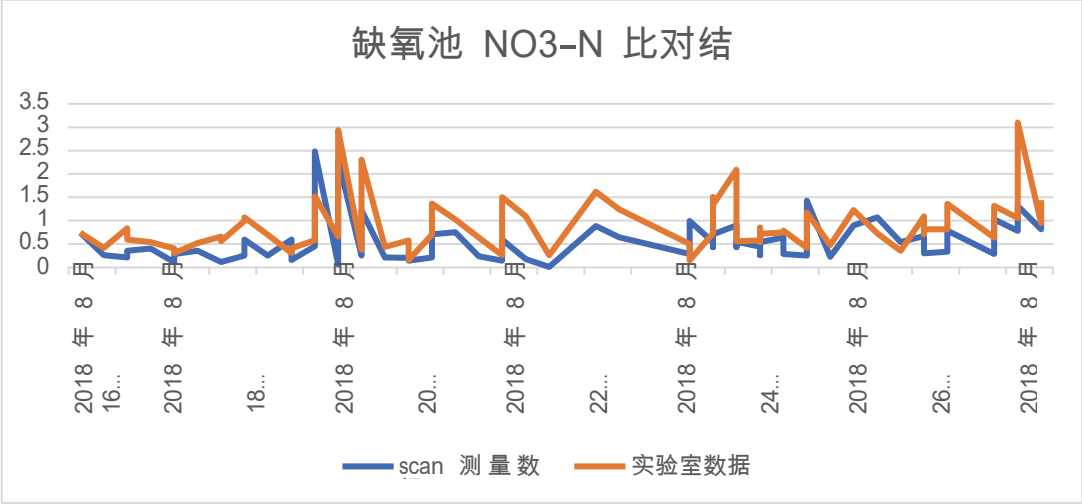


图4. 缺氧池比对数据



随着9月份进水浓度上升，进水波动性增大，缺氧池出口硝态氮跟随进水浓度变化后明显也发生变化，最小硝态氮可达到0.1mg/L,最大的硝态氮可达到3mg/L，如果仅通过人工化验调整回流及碳源投加量，必然会造成工艺调整滞后，导致生化池总氮升高，滤池负荷增加，且无法合理的控制碳源何时加何时停。一旦缺氧池硝态氮无法合理控制在有效范围内，也会影响整个生化系统的反硝化环境，影响生化池同步硝化反硝化。“是能硝态氮仪表自投入使用以来，仪表数据与化验数据误差较小、稳定性高。测量时间短、数据更新快，通过观察反硝化前后的硝态氮数值，我们可以合理控制外加碳源的投加，精确控制加药，既能保证硝态氮的有效分解满足达标排放，又能作为工艺的眼睛达到工艺的过程实时可控，同时可以加强精确控制，降低碳源的投加量。是能仪表的实时监测功能极大地降低了运行人员的工作强度，实时监测的数据不仅保证了有效性，也保证了及时性，其稳定性、准确性和稳定性要高于人员手工化验”。业主给与s::can硝态氮分析仪器极高的评价。

4)工业排口

比如生产氮肥的化肥厂，印染厂，电镀厂等工业排口。

4.硝态氮分析仪器概述

1)市场上的分析仪器原理及特点

a)离子选择电极法

离子选择电极法运用的是可供NO3-离子渗透的膜片，这种选择性膜片与电解液组成复合性传感器可以测量NO3-的氧化还原电位。当将这种离子选择性电极与参比电极组合时，可以测量毫伏值，通过能斯特公式将电压信号转换成NO3-N 的浓度。离子选择电极需要定期更换膜片，后期运行费用较高，维护量大。且测量值及易受到金属离子、浊度等干扰。

b)UV单波长法

利用硝酸根在220nm 处的最强吸收峰，在275nm处没有吸收峰，根据朗博比尔定律计算NO3-N 的浓度。UV 单波长/多波长测量原理分析仪器无二次污染，无备品备件，后期运行费用低，维护量小，适合较为干净的水体。缺点是易受到亚硝酸盐，SS, COD,浊度和色度的干扰。

c)光谱扫描法

基于硝酸根在220nm 处的吸收，在275nm 处没有吸收，根据朗博比尔定律计算NO3-N的浓度。光谱扫描法相对单波长UV法，测量更加稳定、准确。只是在初始调试的时候需要根据水体浓度及吸光度建立拟合曲线。

2)scan分析仪器测量原理及应用范围

s::can 光谱分析仪器可以提供200-720nm的连续波长，且基于主成分分析及偏最小二乘数学算法建立针对性的拟合曲线，使测量结果与实验室值具有非常好的拟合度。除此之外，连续光谱还可以提供对应水体的指纹图谱，可及时针对水体变化做出预警。

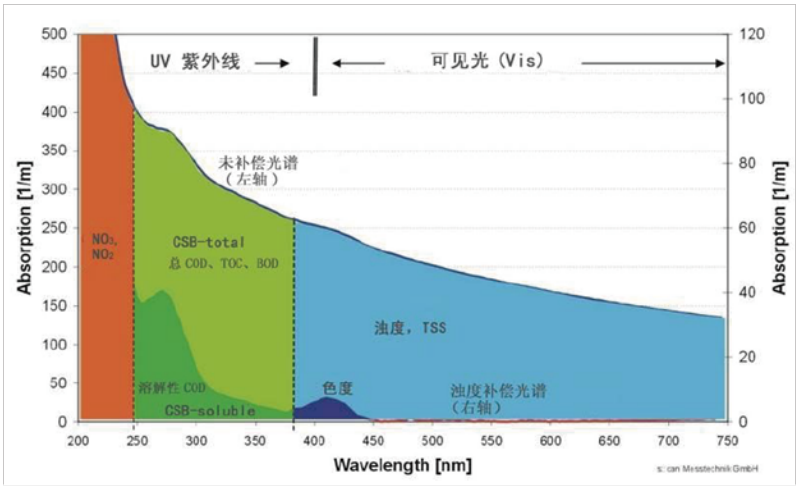
s::can分析仪器采用氙灯光源，双光束测量，结合自动清洗，内置水体计算模型，在对硝酸盐氮分析测量时，可以对SS，COD，色度等干扰精确补偿，排除干扰，使测量更加精确、稳定。

光谱传感器的测量口径可任意修改，满足不同量程需要，从而适用不同应用领域，比如水源地、污水处理厂生化池、滤池等。

是能（S::can）产品是全球在线光谱法检测仪的领军企业，是能（S::can）公司的全光谱产品与其他品牌紫外法产品相比较而言，有软硬件两方面的优势；是能（S::can）的探头式的全光谱仪每次测量都进行从紫外到可见光区域的全谱线的扫描（200-720nm），比其他公司只做单波长或多波长吸光度检测的获取的信息更全面；在软件方面是能（S::can）公司针对不同应用场合在全光谱扫描全面获取信息的基础上设计了30余种的计算模型，多数同类型的产品都没有这种设计；这两个特点使是能（S::can）的全光谱产品比市场上单波长或多波长的硝酸盐氮（NO3-N）、亚硝酸盐氮、COD、BOD等监测仪的准确度和重现性要高很多。

以硝态氮监测项目为例，S::can全光谱检测仪每次测量能获取下图全光谱信息，上部曲线是进行浊度补偿的各波长吸光度值，下部曲线是进行浊度补偿修正后的各波长吸光度值。

污水实验室一般都按照原中国环保总局编撰的第四版《水和废水监测分析方法》中关于测定硝酸盐氮的紫外分光光度法测定硝酸盐氮和总氮。



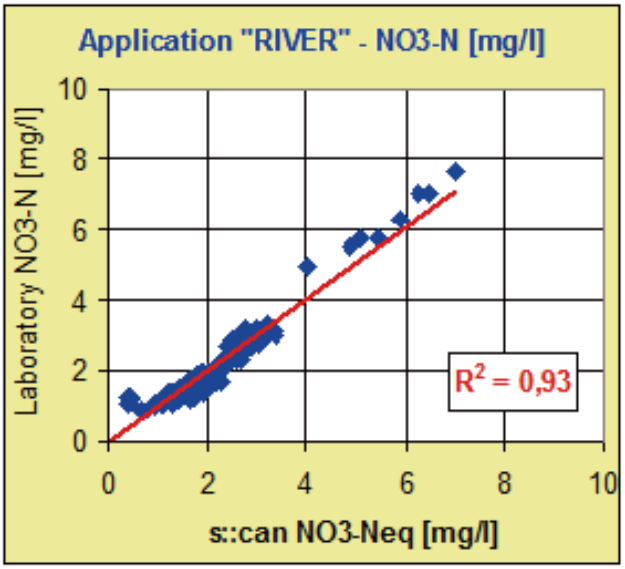
该方法的测量原理是“利用硝酸根离子在220nm波长处的吸收而定量测定硝酸盐氮。溶解的有机物在220nm也会有吸收，而硝酸根离子在275nm处没有吸收，按照一下计算方法校正吸光度，然后应用朗白-比尔定律计算吸光度和硝态氮的浓度。”

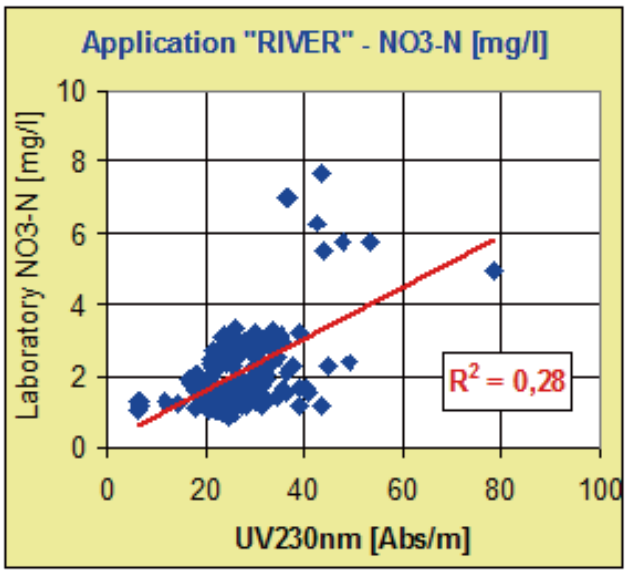
A校正=A220-2A275

在该监测方法的注意事项中特别说明为了去除浊度干扰，需要对水样进行混凝沉淀的预处理，为了解水样受有机物污染程度和变化情况，需对水样进行紫外吸收光谱（220-280nm）分布曲线的扫描，并采取相树脂过滤的的预处理消除有机物对硝酸盐氮的测定干扰.

是能（S::can）全光谱仪的浊度补偿功能替代了混凝沉淀的预处理工作，全光谱扫描获取200-720nm区间全面的各波长的光谱信息，配套（进出水、曝气）校准模型，消除了有机物干扰。

这两个特别设计和实验室常用的紫外分光光度法测定原理及监测过程高度相似，所以是能（S::can）仪器和实验室检测的结果高度一致。





以上对比图在相对洁净的水体中的监测对比结果表明：全光谱仪器与单波长光谱仪器与化验室测值的相关系数差异极大，污水中含有大量的污泥和有机物等干扰因素，单波长光谱仪极难胜任监测任务。

5.scan分析仪器产品选型

点位	产品名称	型号	量程	精密度	精度
污水处理厂进口	nitro::lyser	N2-i-002-s-NO-075	NO3-N：	0.25mg/L	±2%+0.5mg/L
污水处理厂出口	nitro::lyser	N2-e-005-s-NO-075	NO3-N：0-45mg/L 浊度：0-400NTU	0.1mg/L	±2%+0.2mg/L
缺氧池	nitro::lyser	N2-a-001-s-NO-075	NO3-N:0-200mg/L	0.5mg/L	±2%+1mg/L
滤池深床进水	nitro::lyser	N2-i-002-s-NO-075	NO3-N:0-40mg/L 浊度: 0-3000NTU	0.25mg/L	±2%+0.2mg/L
滤池深床出水	nitro::lyser	N2-e-005-s-NO-075	NO3-N:0-45mg/L 浊度:0-400NTU	0.1mg/L	±2%+0.2mg/L

6.监测仪器组成及安装

硝酸盐氮分析仪器包含控制器、传感器以及自动清洗系统（压缩空气或清洗刷）组成。根据现场应用条件，可以选择旁通或者浸没安装方式。根据经验，建议采用原位浸没安装方式，参考下图：

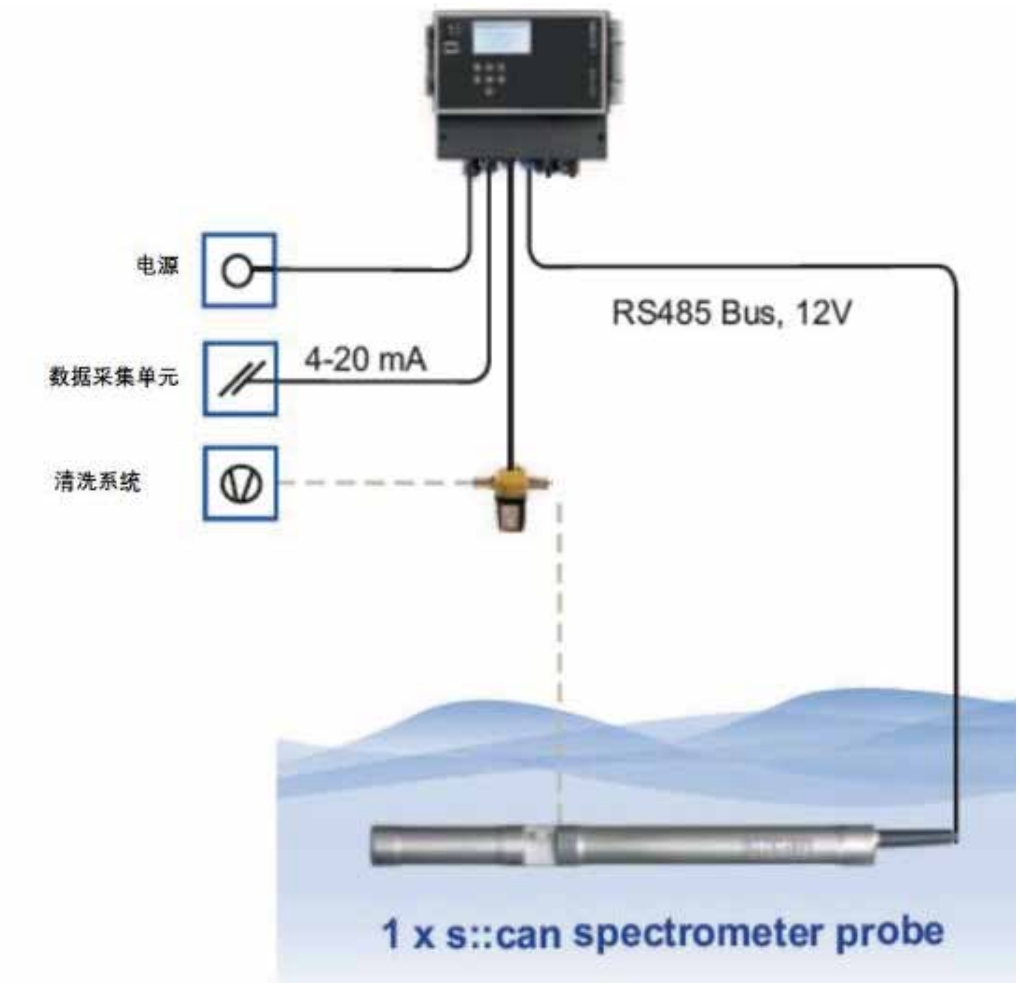


图1. 系统组成

图2. 安装实例

7.scan产品业绩

项目名称	数量	应用领域	测量参数	产品	年份
中国石化集团济南炼油厂	1	生产过程监控	COD	carbo::lyserII	2010
上海罗氏制药有限公司.	1	废水出水口	COD/氨氮	carbo::lyser II;ammo::lyser	2007
贵阳老干妈污水处理厂	1	废水出水口	COD/SS	carbo::lyserII	2009
上海津村制药厂污水处理厂	1	废水出水口	COD/SS	carbo::lyserII	2008
浙江慈溪印染污水处理厂	1	废水出水口	COD/SS	carbo::lyserII	2010
广东惠州市园洲造纸污水处理厂	1	废水出水口	COD/BOD/SS/色度/浊度	spectro::lyser	2009
广东揭阳垃填埋厂	1	废水出水口	DO	oxi:lyser	2011
广东茂名石化	1	废水出水口	COD	carbo::lyserII	2009
马鞍山马钢旧焦化厂	1	废水出水口	氨氮	ammo::lyser	2006
山东烟台万华化工厂	1	化工厂过程硝苯	COD、TOC	carbo::lyserII	2012
山东海化集团天祥化工	1	废水出水口	COD	carbo::lyserII	2012
台湾福尔摩挛台塑集团第 6 轻油炼油厂脱硫项目	1	冷却水过程监控 4 个监测点	TOC	spectro::lyser	2013
海宁市尖山污水处理厂	2	生化池	NO3-N、浊度	Spectro::lyser, ammo::lyser, redo::lyser	2018
安徽国祯菜田铺污水处理厂	2	反硝化滤池	TSS、NO3-N	nitro::lyser	2017
安徽国祯小仓房污水处理厂	2	反硝化滤池	TSS、NO3-N	nitro::lyser	2017
安徽国祯清溪净水厂	4	生化池	TSS、NO3-N	nitro::lyser	2018
首创股份十五里河污水处理厂	2	反硝化滤池	TSS、NO3-N	nitro::lyser	2019

项目名称	数量	应用领域	测量参数	产品	年份
海宁市尖山污水处理厂	2	生化池	NO3-N、浊度	Spectro::lyser, ammo::lyser, redo::lyser	2018
安徽国祯菜田铺污水处理厂	2	反硝化滤池	TSS、NO3-N	nitro::lyser	2017
安徽国祯小仓房污水处理厂	2	反硝化滤池	TSS、NO3-N	nitro::lyser	2017
安徽国祯清溪净水厂	4	生化池	TSS、NO3-N	nitro::lyser	2018
首创股份十五里河污水处理厂	2	反硝化滤池	TSS、NO3-N	nitro::lyser	2019

| 昆山污水处理有限公司 | 10 | 缺氧段、好氧段 | TSS、NO3-N，NH4-N，COD | Spectro::lyser, ammo::lyser, | 2019-2020 |
| 苏州中晟环保股份有限公司 | 12 | 缺氧段、好氧段、反硝化滤池 | TSS、NO3-N | nitro::lyser | 2019-2020 |