



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103739060 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 27

(21) 申请号 201310719449. 9

(22) 申请日 2013. 12. 23

(73) 专利权人 兰州交通大学

地址 730070 甘肃省兰州市安宁区西路 88
号

(72) 发明人 孙洪伟

(74) 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理
有限公司 11203
代理人 张慧

(51) Int. Cl.

C02F 3/02(2006. 01)

C02F 3/34(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 203653325 U, 2014. 06. 18, 权利要求 1、
2.CN 101284697 A, 2008. 10. 15, 发明内容及图
1.

CN 101759290 A, 2010. 06. 30, 具体实施方

审查员 陈俊宏

权利要求书2页 说明书4页 附图3页

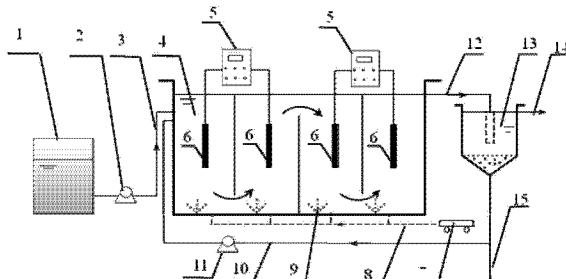
(54) 发明名称

游离氨与游离亚硝酸协同抑制硝化菌活性实
现短程硝化的装置与方法

(57) 摘要

游离氨与游离亚硝酸协同抑制硝化菌活性实现短程硝化的装置与方法，属于连续流工艺污水生物脱氮领域。主要包括原水水箱、进水泵、进水管、好氧硝化池、pH 测定仪、pH 传感器、鼓风机、曝气管、空气扩散器、污泥回流管、污泥回流泵、好氧硝化池出水管、沉淀池、沉淀池出水管、剩余污泥排泥管。基于游离氨(FA)与游离亚硝酸(FNA)对亚硝酸盐氧化菌(NOB)活性的协同抑制机理，通过控制好氧硝化池内 FA 浓度在 5.9–63.1mg/L 之间，实现常温下短程硝化的快速启动和稳定维持，解决了连续流工艺短程硝化的瓶颈问题，并具有脱氮效率高、反应速率快、节省运行成本和获得优良出水水质等特点。

CN 103739060 B



1. 游离氨与游离亚硝酸协同抑制硝化菌活性实现短程硝化的方法，装置主要包括原水水箱(1)、进水泵(2)、进水管(3)、好氧硝化池(4)、pH测定仪(5)、pH传感器(6)、鼓风机(7)、曝气管(8)、空气扩散器(9)、污泥回流管(10)、污泥回流泵(11)、好氧硝化池出水管(12)、沉淀池(13)、沉淀池出水管(14)、剩余污泥排泥管(15)，原水水箱(1)通过进水管(3)经由进水泵(2)与好氧硝化池(4)连接，好氧硝化池(4)分成多个串联的格室，相邻两个格室之间的通口是上下交错的；好氧硝化池(4)通过好氧硝化池出水管(12)与沉淀池(13)连接，沉淀池(13)设有沉淀池出水管(14)和剩余污泥排泥管(15)，沉淀池(13)通过污泥回流管(10)经由污泥回流泵(11)与好氧硝化池(4)的第一格室连接，好氧硝化池(4)的每个格室内均设有pH传感器(6)，pH传感器(6)与pH测定仪(5)连接，好氧硝化池(4)的每个格室内均设有空气扩散器(9)，空气扩散器(9)通过曝气管(8)与鼓风机(7)连接；好氧硝化池(4)的最后一个格室或每一个格室均可选择的通过好氧硝化池出水管(12)与沉淀池(13)连接；其特征在于，包括以下步骤：

(1) 进水：高氨氮原水通过进水泵从原水水箱经由进水管被连续泵入好氧硝化池；

(2) 曝气：开启鼓风机，为硝化菌提供充足的溶解氧，在好氧硝化池内，硝化菌将 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 氧化为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ ，沿着好氧硝化池的流程方向，随着氨氧化反应不断进行，FA浓度逐渐降低，对 NOB 活性的抑制逐渐减弱，同时，沿着硝化池的流程方向， $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度逐渐增加，导致 FNA 浓度逐渐增加，对 NOB 活性的抑制逐渐增强，直至出水实现短程硝化；

其中，步骤(1)调节原水进水，使得进入好氧硝化池(4)第一格室的进水 FA 浓度控制在 5.9–63.1 mg/L 之间；通过每个格室的 pH 传感器检测反应过程，采用 pH 值曲线上的特征点来指示硝化终点，通过调节反应时间，沿着好氧硝化池流程方向使得格室的 pH 依次从逐渐从下降变为上升，出现“氨谷”特征点时，结束氨氮氧化，排水到沉淀池；沉淀上清液经沉淀池出水管排出，沉淀的污泥一部分在污泥回流泵的作用下，经由污泥回流管回流至好氧硝化池第一格室，另一部分污泥通过剩余污泥排泥管排出；

$$\text{FA} = \frac{17}{14} \frac{[\text{NH}_4^+ - \text{N}] \times 10^{\text{pH}}}{\exp\left(-\frac{6334}{273 + T}\right) + 10^{\text{pH}}}$$

式中：FA 为游离氨浓度，mg/L； $[\text{NH}_4^+ - \text{N}]$ 为氨氮浓度，mg/L；T 为温度，℃；

使得进入好氧硝化池(4)第一格室的进水 FA 浓度控制在 5.9–63.1 mg/L 之间。

2. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，反应过程中，温度控制在 20–35℃ 之间。

3. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，反应过程中，温度控制在 25℃。

4. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，反应过程中，格室的 pH 值依次降低。

5. 按照权利要求 4 的方法，其特征在于，采用四个格室，第一格室 pH 值控制 6.97–9.17 之间，第二格室 pH 值控制 6.64–8.95 之间，第三格室 pH 值控制 6.31–8.86 之间，第四格室 pH 值控制 6.17–7.42 之间。

6. 按照权利要求 1 的方法，其特征在于，稳定后好氧硝化池内的 FNA 浓度浓度控制在 0.01–0.59 mg/L 之间，通过下式计算：

$$\text{FNA} = \frac{[\text{NO}_2^- - \text{N}]}{\exp\left(-\frac{2300}{273 + T}\right) \times 10^{\text{pH}}}$$

式中 :FNA 为游离亚硝酸浓度, mg/L ; $[NO_2^- - N]$ 为亚硝态氮浓度, mg/L ;T 为温度, °C。

游离氨与游离亚硝酸协同抑制硝化菌活性实现短程硝化的 装置与方法

技术领域

[0001] 本发明涉及游离氨与游离亚硝酸协同抑制硝化菌活性实现短程硝化的装置与方法，属于连续流工艺污水生物脱氮领域。

背景技术

[0002] 1975 年，Voets 等在处理高浓度氨氮废水的研究中，发现了硝化过程中亚硝态氮积累的现象，首次提出短程硝化反硝化生物脱氮的概念。其基本原理是将氨氮 ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$) 氧化控制在亚硝化阶段，然后通过反硝化作用将亚硝态氮 ($\text{NO}_2^- - \text{N}$) 还原为氮气。基于氮的微生物转化过程来看，短程硝化是由两类独立细菌氨氧化菌 (AOB) 和亚硝酸盐氧化菌 (NOB) 分别完成的 2 类反应。从微生物学角度分析，AOB 和 NOB 完全可以独立生活。对于反硝化菌，无论是亚硝态氮还是硝态氮 ($\text{NO}_3^- - \text{N}$) 均可以作为最终受氢体，因而短程生物脱氮过程可经 $\text{NH}_4^+ - \text{N} \rightarrow \text{NO}_2^- - \text{N} \rightarrow \text{N}_2$ 这样途径完成。

[0003] 短程硝化的关键是将硝化过程控制在亚硝化阶段，阻止亚硝态氮的进一步氧化。与传统的全程硝化相比，短程硝化具有以下优点：①氨氧化阶段可减少 25% 的供氧量；②反硝化阶段可以减少 40% 的碳源；③反应时间短，反应器容积可以减少 30 ~ 40%；④污泥产量可减少 55% 左右。

[0004] 短程硝化 $\text{NH}_4^+ - \text{N} + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- - \text{N} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ (1)

[0005] 全程硝化 $\text{NH}_4^+ - \text{N} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- - \text{N} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ (2)

[0006] 国内外许多学者对短程生物脱氮工艺进行了研究，研究发现 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 不稳定，极易氧化成 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ，因此寻求各种方法维持稳定的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累已成为众多学者研究开发的目标。由于 AOB 与 NOB 的协同增殖方式，似乎无法排除 NOB 的增殖，只能通过混合系统中 AOB 和 NOB 之间数量或活性的不平衡实现 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累。某些环境条件可抑制 NOB 增殖或活性，从而使 AOB 成为硝化菌中的优势菌，这些环境条件包括：高浓度游离氨 (FA) 和游离亚硝酸 (FNA)、高 pH 值、较高温度、较低溶解氧 (DO) 浓度以及投加硝化反应选择性化学抑制剂等。

[0007] 连续流工艺是目前实际工程中应用最广泛的生物脱氮工艺，如 A/O, A²O, 氧化沟等，但目前连续流工艺内的脱氮主要以全程生物脱氮为主，因此，如何维持较高浓度稳定的亚硝态氮积累，是限制短程生物脱氮技术在连续流工艺内应用的瓶颈问题。

[0008] 垃圾渗滤液是典型的高氨氮废水，处理难度大。这是由于垃圾渗滤液氨氮含量高、水质十分复杂并且随填埋时间的变化而变化。早期渗滤液氨氮和有机物均很高，晚期渗滤液氨氮含量增高，但有机物浓度大幅度降低，导致碳氮比失调，垃圾渗滤液高氨氮水质特性是导致其难于处理的重要原因之一。较低的碳氮比不但对生物处理过程有较强的抑制作用，而且有机碳源的缺乏使得难以进行有效的反硝化。然而，渗滤液内较高氨氮所形成的 FA 和 FNA 是实现短程硝化的一个重要因素，通过 FA 和 FNA 协同抑制实现渗滤液短程硝化，既利用了废水，又实现了节能，可谓“一举两得”。

发明内容

[0009] 本发明设计的游离氨与游离亚硝酸协同抑制硝化菌活性实现短程硝化的装置与方法,要解决高氨氮废水连续流工艺短短程硝化的快速实现和稳定维持等问题。

[0010] 本发明的目的是基于以下原理实现的:(1)垃圾渗滤液短程硝化过程中会形成较高浓度的FA和FNA,对AOB和NOB均具有抑制作用,但相对于AOB,NOB对FA和FNA更敏感;(2)沿着连续流工艺的流程方向,由于 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度和pH值的同步降低,导致硝化反应过程中FA浓度逐渐降低,因此对NOB活性的抑制逐渐减弱。当硝化反应结束时,极低的FA浓度已经失去了对NOB活性的抑制。因此仅依靠FA对NOB的抑制作用,且不能准确控制硝化终点时,难于维持长期稳定短程硝化。与FA的变化趋势相反,随着反应的进行,由于 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度的升高和pH值的降低,引起FNA浓度不断增加,导致对NOB的抑制作用逐渐增强。由此可知,FA与FNA的协同作用是抑制NOB活性的关键因素;(3)短程硝化过程中,pH曲线上共出现特征点,可准确指示硝化终点。因此,通过pH曲线特征点来判断硝化终点,不仅避免了过曝气导致的FA对NOB氧化菌活性抑制的失去,还可以避免曝气导致系统运行费用的增加等负面影响。通过上述分析可知,FA协同FNA抑制辅以pH避免过度曝气为NOB生长创造有利条件的情况发生,以此实现硝化菌群中NOB的淘洗以及AOB优势菌属的筛选,优化了微生物种群。

[0011] 本发明设计的游离氨与游离亚硝酸协同抑制硝化菌活性实现短程硝化的装置,主要包括原水水箱(1)、进水泵(2)、进水管(3)、好氧硝化池(4)、pH测定仪(5)、pH传感器(6)、鼓风机(7)、曝气管(8)、空气扩散器(9)、污泥回流管(10)、污泥回流泵(11)、好氧硝化池出水管(12)、沉淀池(13)、沉淀池出水管(14)、剩余污泥排泥管(15),原水水箱(1)通过进水管(3)经由进水泵(2)与好氧硝化池(4)连接,好氧硝化池(4)分成多个串联的格室,相邻两个格室之间的通口是上下交错的;好氧硝化池(4)通过好氧硝化池出水管(12)与沉淀池(13)连接,沉淀池(13)设有沉淀池出水管(14)和剩余污泥排泥管(15),沉淀池(13)通过污泥回流管(10)经由污泥回流泵(11)与好氧硝化池(4)的第一格室连接,好氧硝化池(4)的每个格室内均设有pH传感器(6),pH传感器(6)与pH测定仪(5)连接,好氧硝化池(4)的每个格室内均设有空气扩散器(9),空气扩散器(9)通过曝气管(8)与鼓风机(7)连接。

[0012] 好氧硝化池(4)的最后一个格室或每一个格室均可选择的通过好氧硝化池出水管(12)与沉淀池(13)连接。

[0013] 采用上述装置让游离氨与游离亚硝酸协同抑制硝化菌活性实现短程硝化的方法,其特征在于,主要包括以下步骤:

[0014] (1)进水:高氨氮原水通过进水泵从原水水箱经由进水管被连续泵入好氧硝化池;

[0015] (2)曝气:开启鼓风机,为硝化菌提供充足的溶解氧,在好氧硝化池内,硝化菌将 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 氧化为 $\text{NO}_2^- \text{-N}$,沿着好氧硝化池的流程方向,随着氨氧化反应不断进行,FA浓度逐渐降低,对NOB活性的抑制逐渐减弱,同时,沿着硝化池的流程方向, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 浓度逐渐增加,导致FNA浓度逐渐增加,对NOB活性的抑制逐渐增强,直至出水实现短程硝化;

[0016] 其中,步骤(1)调节原水进水,使得进入好氧硝化池(4)第一格室的进水FA浓度控制在5.9-63.1mg/L之间;其优选值为21.6mg/L。通过每个格室的pH传感器检测反应过程,

采用 pH 值曲线上的特征点来指示硝化终点,通过调节反应时间,沿着好氧硝化池流程方向使得格室的 pH 依次从逐渐从下降变为上升,出现“氨谷”特征点时,结束氨氮氧化,排水到沉淀池;沉淀上清液经沉淀池出水管排出,沉淀的污泥一部分在污泥回流泵的作用下,经由污泥回流管回流至好氧硝化池第一格室,另一部分污泥通过剩余污泥排泥管排出;

$$[0017] FA = \frac{17}{14} \frac{[NH_4^+ - N] \times 10^{pH}}{\exp\left(-\frac{6334}{273 + T}\right) + 10^{pH}}$$

[0018] 式中:FA 为游离氨浓度, mg/L ; $[NH_4^+ - N]$ 为氨氮浓度, mg/L ; T 为温度, °C ;

[0019] 反应过程中,温度控制在 20–35°C 之间,优选温度为 25°C。

[0020] 反应过程中,格室的 pH 值依次降低,优选四个格室,其中第一格室 pH 值控制 6.97–9.17 之间,优选 pH 值为 8.42;第二格室 pH 值控制 6.64–8.95 之间,优选 pH 值为 8.05;第三格室 pH 值控制 6.31–8.86 之间,优选 pH 值为 7.86;第四格室 pH 值控制 6.17–7.42 之间,优选 pH 值为 7.13。

[0021] 本发明设计的游离氨与游离亚硝酸协同抑制硝化菌活性实现短程硝化的方法的有益效果:

[0022] 本发明在连续流工艺内实现了 FA 协同 FNA 抑制辅以 pH 值系统的集成,可快速实现较高的亚硝态氮积累,从本质上实现了 NOB 抑制和淘洗,使 AOB 成为硝化菌属中的优势菌种,从而优化了微生物种群。此外,基于 pH 在线监测,可合理地分配硝化反应时间,在保证出水水质的前提下,大幅度提高处理效率,节省曝气运行费用。

[0023] 本发明设计的游离氨与游离亚硝酸协同抑制硝化菌活性实现短程硝化的装置和方法,与现有技术相比,具有如下优点:

[0024] (1) 快速实现短程硝化,并稳定维持。采用 FA 协同 FNA 抑制硝化菌活性,在 42 天内实现短程硝化,亚硝态氮积累率达到 90% 以上,并且稳定维持稳定。稳定后好氧硝化池内的 FNA 浓度浓度控制在 0.01–0.59mg/L 之间,其优选值为 0.025mg/L,通过下式计算:

$$[0025] FNA = \frac{[NO_2^- - N]}{\exp\left(-\frac{2300}{273 + T}\right) \times 10^{pH}}$$

[0026] 式中:FNA 为游离亚硝酸浓度, mg/L ; $[NO_2^- - N]$ 为亚硝态氮浓度, mg/L ; T 为温度, °C。

[0027] (2) 优化了系统内微生物菌属。由于较高 FA 协同 FNA 可完全抑制 NOB 活性,实现了从污泥系统硝化菌群中淘洗出 NOB,并筛选优势菌属 AOB,实现了微生物种群的优化。

[0028] (3) 获得较好的硝化效果。出水 $NH_4^+ - N$ 浓度低于 20mg/L,满足 2011 年 7 月起开始执行的垃圾渗滤液排放标准 (GB16889–2008.07)。

[0029] (4) 优化工艺运行。连续流工艺采用 pH 实时控制,可避免过曝气,提高脱氮效率,减少曝气能耗,降低运行费用,从而优化了工艺的运行。

[0030] (5) 由原水水箱,进水泵,进水管,好氧硝化池、鼓风机、曝气管、空气扩散器、出水管、污泥回流管、污泥回流泵、沉淀池和剩余污泥排泥管顺序串联组成;好氧硝化池被分成多个个格室,以提供更大的反应推动力;好氧硝化池内设置 pH 传感器,与 pH 测定仪相连,在线监测反应过程。硝化反应过程中,通过控制合理的 FA 和 FNA 浓度范围,使 FA 与 FNA 协同抑制 NOB 的活性,不抑制 AOB 的活性,从而快速实现并稳定维持短程硝化。

附图说明

- [0031] 图 1 是本发明的工艺结构示意图；
[0032] 图 2 是游离氨与游离亚硝酸协同抑制硝化菌活性实现短程硝化的装置和方法的原理示意图；
[0033] 图 3 是好氧硝化池第 4 格亚硝态氮积累率随时间的变化关系图；
[0034] 图 4 是好氧硝化池第 4 格室 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 浓度随时间变化关系曲线图；
[0035] 图 5 是好氧硝化池进出水氨氮浓度变化曲线图；
[0036] 图 1 中：
[0037] 1- 原水水箱, 2- 进水泵, 3- 进水管, 4- 好氧硝化池, 5-pH 测定仪, 6-pH 传感器, 7- 鼓风机, 8- 曝气管, 9- 空气扩散器, 10- 污泥回流管, 11- 污泥回流泵, 12- 好氧硝化池出水管, 13- 沉淀池, 14- 沉淀池出水管, 15- 剩余污泥排泥管。

具体实施方式

- [0038] 下面结合实施例对本发明做进一步的说明,但本发明并不限于以下实施例。
[0039] 实施例 1
[0040] 实施例参见图 1 :待处理垃圾渗滤液从原水水箱 1 被进水泵 2 经由进水管 3 进入好氧硝化池 4。同时鼓风机 7 通过曝气管 8 向好氧硝化池 4 提供氧气,氧气通过空气扩算器 9 进入泥水混合液。好氧硝化池 4 内的泥水混合液通过重力作用经由硝化池出水管 12 流入沉淀池 13。沉淀上清液经沉淀池出水管 14 排出,沉淀的污泥一部分在污泥回流泵 11 的作用下,经由污泥回流管 10 回流至好氧硝化池 4,另一部分污泥通过剩余污泥排泥管 15 排出。整个反应过程中,利用 pH 传感器 6 实时监测好氧硝化池 4 内的 pH 值,并将监测数值存储 pH 测定仪 5 中,当 pH 值会从下降变为上升,出现“氨谷”特征点时,指示硝化反应结束。
[0041] 试验实例 :以北京六里屯垃圾填埋场的实际垃圾渗滤液为研究对象,经过厌氧预处理后,进入好氧硝化池的水质特征为 : NH_4^+ -N89.3-143.8mg/L, pH8.5-7.3。运行条件为 :温度 15.2-31.4°C, DO0.56-4.2mg/L。试验共进行 110 天,结果表明 :随着运行天数的增加,好氧硝化池内氨氮氧化反应结束时,亚硝态氮积累率迅速上升,在第 42 天,亚硝态氮积累率达到 92%。此后始终稳定维持在 90% 以上,为典型的短程硝化。沿着好氧硝化池流程方向, pH 值逐渐从下降,而后变为上升,出现“氨谷”特征点,指示氨氮氧化结束。整个试验期间,在进水氨氮平均值为 113mg/L 的条件下,出水氨氮为 6.3mg/L,去除率达到 94.4%,实现了深度脱氮。
[0042] 本发明实现了常温下短程硝化的快速启动和稳定维持,解决了连续流工艺短程硝化的瓶颈问题,并具有脱氮效率高、反应速率快、节省运行成本和获得优良出水水质等特点。

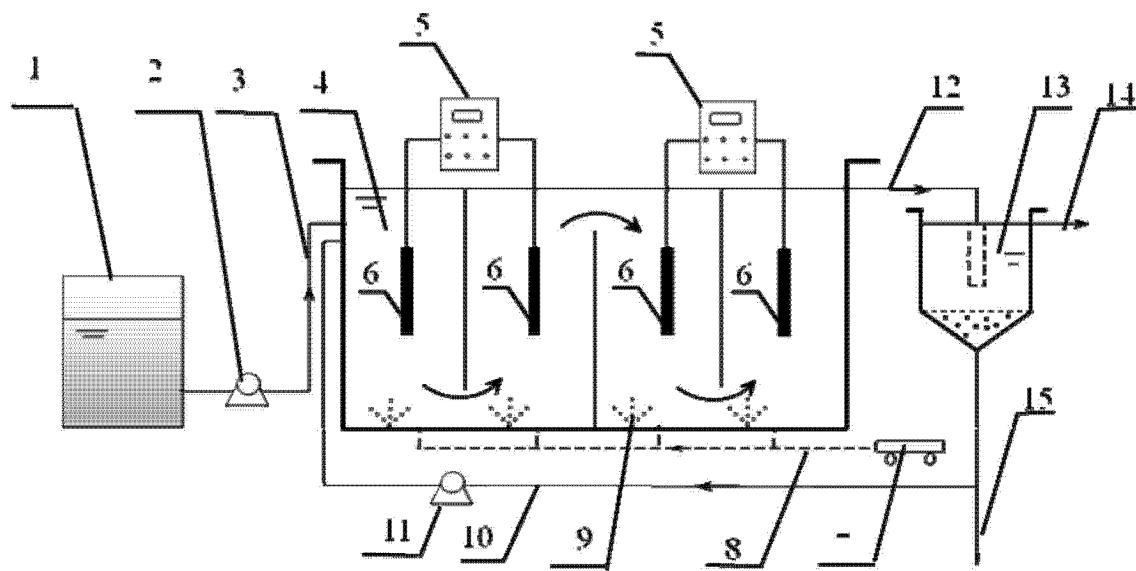


图 1

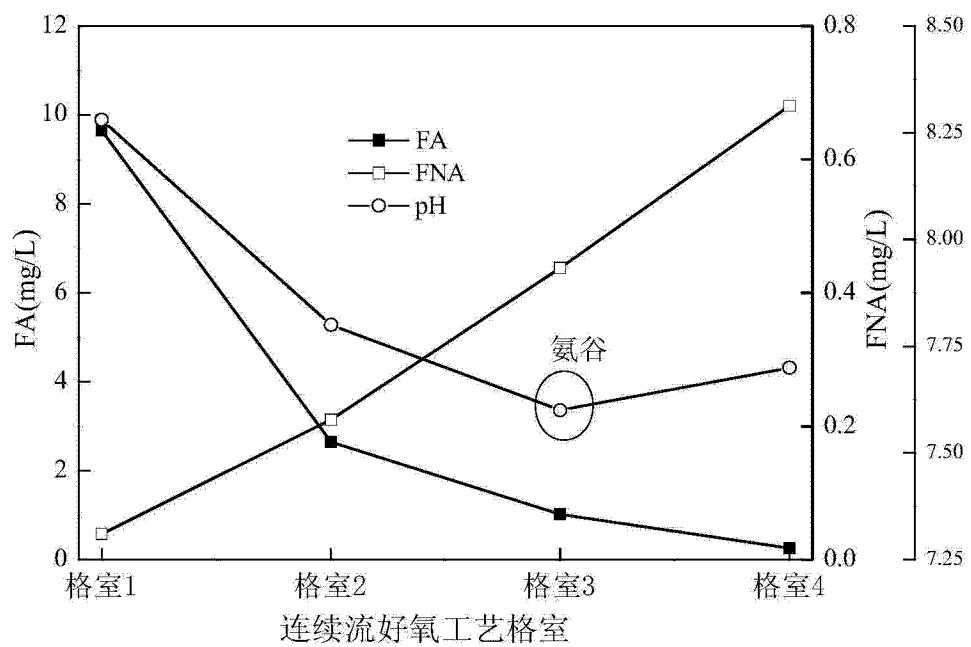


图 2

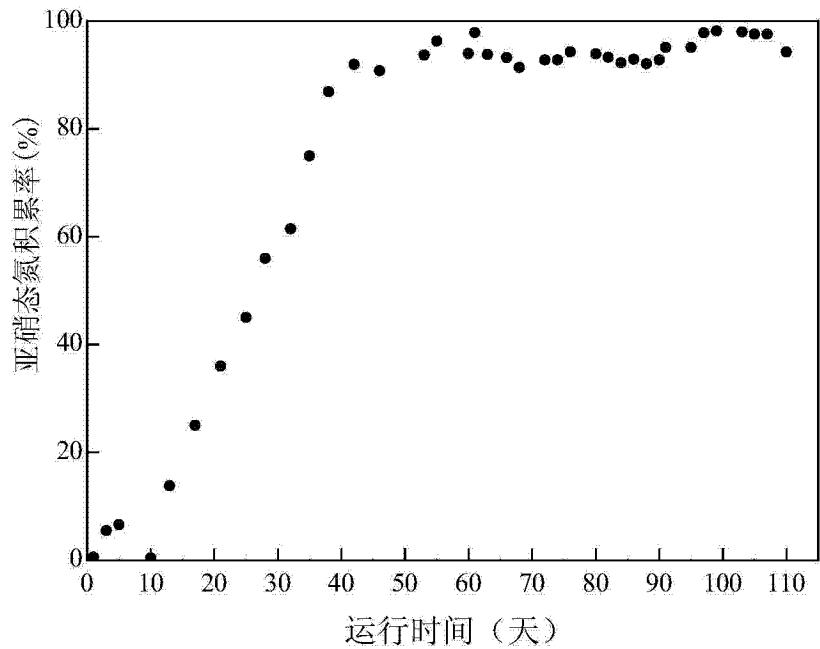


图 3

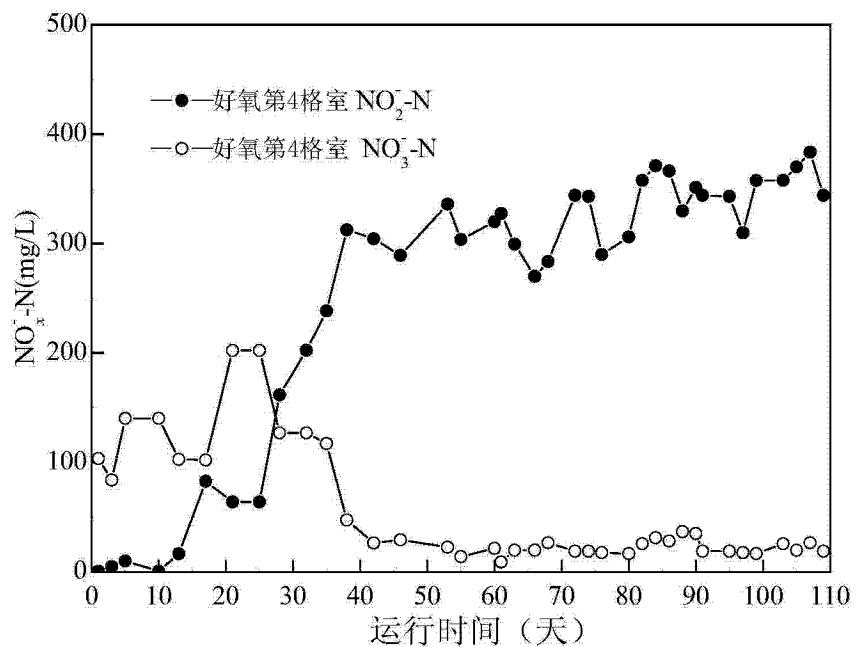


图 4

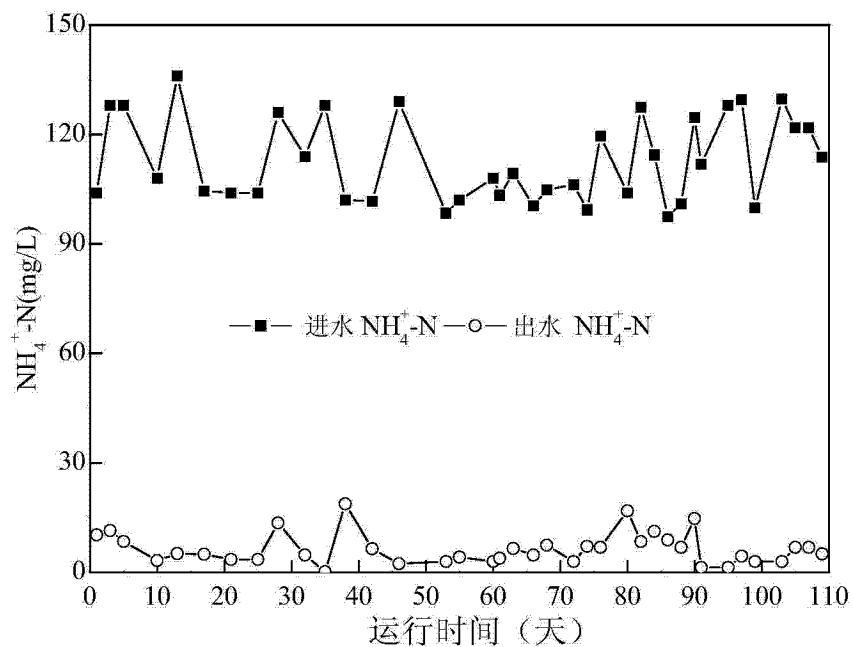


图 5