



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106745713 B

(45)授权公告日 2020.08.11

(21)申请号 201510802226.8

(22)申请日 2015.11.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106745713 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺
石油化工研究院

(72)发明人 李宝忠 高会杰 孙丹凤 郭志华
赵胜楠

(51)Int.Cl.

C02F 3/28(2006.01)

(56)对比文件

CN 104891651 A,2015.09.09

CN 105000664 A,2015.10.28

CN 103663725 A,2014.03.26

CN 102381803 A,2012.03.21

CN 102115259 A,2011.07.06

CN 102259976 A,2011.11.30

CN 103172175 A,2013.06.26

EP 2740713 A1,2014.06.11

Scott A. Ensin等. In Vitro Activation
of Ammonia Monooxygenase from
Nitrosomonas europaea by Copper.《Journal
of Bacteriology》.1993,第175卷(第7期),第
1971-1980页.

审查员 刘冬梅

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种厌氧氨氧化反应器的快速启动方法

(57)摘要

本发明涉及一种厌氧氨氧化反应器的快速启动方法,首先将DO控制在0.2-2.0mg/L进行亚硝化反应,当亚硝化率达到10%-20%时,降低DO至小于0.5mg/L,进入厌氧氨氧化反应;当亚硝酸盐浓度低于5mg/L时,再次提高DO为0.2-2.0mg/L继续进行亚硝化反应,当亚硝化率达到10%-20%时降低DO小于0.5mg/L,进入厌氧氨氧化菌反应,此不同溶解氧浓度的控制过程交替进行,直到总氮浓度低于25mg/L时,重新换水进入下一批次;在换水同时投加厌氧氨氧化菌生长促进剂,所述促进剂包括金属盐、多胺类物质、无机酸羟胺和Na₂S₀₃,所述金属盐由钙盐、铜盐、镁盐和/或亚铁盐组成;启动过程中当进水后亚硝化率首次达到45%-55%并且总氮去除率达到90%以上时,即完成启动。本发明是通过使用生长促进剂并配合工艺条件实现的,可以维持厌氧氨氧化反应器的运行稳定性,缩短反应器的启动时间。

1. 一种厌氧氨氧化反应器的快速启动方法,其特征在于:以处理含氨废水的活性污泥作为接种物,以实际含氨废水作为培养液,通过逐渐提高亚硝化率并控制不同的溶解氧浓度D0进行反应器的启动:首先将D0控制在0.2-2.0mg/L进行亚硝化反应阶段,当亚硝化率达10%-20%时,降低D0小于0.5mg/L,进入厌氧氨氧化反应阶段;当亚硝酸盐浓度低于5mg/L时,再次提高D0为0.2-2.0mg/L继续进行亚硝化反应,当亚硝化率再次达到10%-20%时降低D0小于0.5mg/L,进入厌氧氨氧化菌反应,此不同溶解氧浓度的控制过程交替进行,直到总氮浓度低于25mg/L时,重新换水进入下一个批次;在更换废水的同时投加厌氧氨氧化菌生长促进剂,所述促进剂包括金属盐、多胺类物质、无机酸羟胺和Na₂SO₃,所述金属盐由钙盐、铜盐、镁盐和/或亚铁盐组成;所述生长促进剂中,金属盐为40-100重量份,多胺类物质为5-30重量份,无机酸羟胺为0.05-1.5重量份,Na₂SO₃为10-40重量份;所述多胺类物质为精胺、亚精胺或者两者的混合物;所述无机酸羟胺为盐酸羟胺、硫酸羟胺或磷酸羟胺中的一种或几种;在启动过程中每一批次废水的亚硝化率比上一批次提高5%-10%,直到进水后亚硝化率首次达到45%-55%并且总氮去除率达到90%以上时,即完成厌氧氨氧化反应器的快速启动。

2. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:所述生长促进剂中,金属盐是钙盐、镁盐和铜盐,其中Ca²⁺、Mg²⁺和Cu²⁺的摩尔比为(5-15):(5-25):(0.5-5);或者是钙盐、亚铁盐和铜盐,其中Ca²⁺、Fe²⁺和Cu²⁺的摩尔比为(5-15):(1-8):(0.5-5);或者是钙盐、镁盐、亚铁盐和铜盐,其中Ca²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺和Cu²⁺的摩尔比为(5-15):(5-25):(1-8):(0.5-5)。

3. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:所述生长促进剂中,钙盐为CaSO₄或者CaCl₂,镁盐为MgSO₄或者Mg Cl₂,亚铁盐为FeSO₄或者FeCl₂,铜盐为CuSO₄或者CuCl₂。

4. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:在每次换水的同时都加入生长促进剂,加入量为使得培养体系中促进剂浓度为10-20mg/L。

5. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的活性污泥选取常规的处理含氨废水的活性污泥。

6. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的含氨废水是氮肥生产过程中产生的含氨废水、煤化工过程产生的含氨废水或垃圾渗滤液,其中氨氮浓度低于1000mg/L,COD浓度低于50mg/L。

7. 按照权利要求1所述的方法,其特征在于:所述厌氧氨氧化反应器启动的条件为:温度为15-40℃,pH为7.0-9.0,SV₃₀为25%-35%。

一种厌氧氨氧化反应器的快速启动方法

技术领域

[0001] 本发明属于废水处理技术领域,具体涉及一种厌氧氨氧化反应器的快速启动方法。

背景技术

[0002] 20世纪90年代以来发现的厌氧氨氧化现象为高浓度含氨废水的生物脱氮处理提供了新思路。一批基于厌氧氨氧化理论的新型生物脱氮技术应运而生。厌氧氨氧化是指在厌氧或缺氧条件下,微生物直接以 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为电子供体,以 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 为电子受体,将 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 转变为 N_2 的生物过程,厌氧氨氧化过程不需要氧气的参与,属于完全自养过程,所以与传统硝化反硝化过程相比,可以节省供氧费用50%,而且不需要外加有机碳源,可以大幅度降低污水脱氮的基建投资和运行成本,同时厌氧氨氧化过程也可以使剩余污泥产生量降至最低,从而节省大量的污泥处置费用。厌氧氨氧化工艺作为一种新型生物脱氮技术备受关注。

[0003] 厌氧氨氧化工艺特别适合处理高氨氮、低碳源污水,该技术在国外已经有工程化应用的案例。但是由于厌氧氨氧化菌的生长速率非常缓慢,导致厌氧氨氧化反应器的启动时间较长,国内外使用普通好氧污泥和厌氧污泥作为种泥的试验,启动时间都较长。杨洋等(接种不同普通污泥的厌氧氨氧化反应器的启动运行研究,环境科学,2004,2)在三个不同UASB反应器中分别接种不同的普通污泥,分别经历225/220/250天启动反应器。张少辉等(厌氧氨氧化反应器启动方法研究,中国环境科学,2004,24)在升流式生物膜反应器中接种污水厂厌氧消化污泥与养殖场厌氧污泥的混合污泥,历时110d启动反应器。韩玮毅等(接种厌氧絮状污泥的厌氧氨氧化反应器的快速启动,净水技术,2012,31)采用生物活性炭的方法,研究接种普通厌氧活性污泥的厌氧氨氧化反应器的快速启动方法,历时85天成功启动反应器。所以厌氧氨氧化反应器的启动是该技术工程应用的重要环节。

[0004] CN201110133944.2公开了一种厌氧氨氧化反应器的快速启动方法,主要是采用在反应器中投加少量富集培养成功的厌氧氨氧化污泥并及时调整基质浓度及水力停留时间实现厌氧氨氧化反应器的启动。CN201210126262.3公开了一种常温低氨氮污水全程自养脱氮工艺的快速启动方法:在供氧充足的条件下先进行好氧硝化启动,然后通过间歇曝气/厌氧,最后连续曝气,通过限制性供氧成功地启动了CANON工艺。CN201310084708.5公开了一种膜生物反应器全程自养脱氮工艺的快速启动方法,在常温及较低进水氨氮下恢复污泥活性;其次降低曝气量,逐渐增加氨氮浓度,成功富集氨氧化菌;最后再次减小曝气量降低DO,诱导厌氧氨氧化菌,成功启动全程自养脱氮工艺。以上专利均是通过控制溶解氧实现了全程自养脱氮工艺的启动,这种单纯依靠工艺条件实现的快速启动在工程应用中往往难以实现稳定控制。

[0005] CN201410293521.0公开了一种快速启动厌氧氨氧化反应器的方法,将活性污泥作为种泥,以人工模拟含氮废水为培养液,连续运行反应器至少50天,其中,所述人工模拟含氮废水由下述组分组成且各组分浓度为:氨氮30~60mg/L,亚硝酸盐氮30~60mg/L,碳酸氢钾125mg/L,磷酸二氢钾54mg/L,硫酸亚铁0.5~5mg/L。CN201110315990.4公开了一种快速

启动厌氧氨氧化反应器的方法,采用上流式厌氧污泥床反应器,将厌氧消化污泥和污水处理厂二沉池污泥组成的混合污泥加入反应器中,然后加入直径为3~5mm,比表面积为14.0~31.2m²/g,密度为750kg/m³,容积密度为520kg/m³的竹炭颗粒;在密闭遮光条件下,将模拟废水输入反应器进行连续培养启动,操作条件为:维持反应器温度25~35℃,废水pH7.0~8.0,水力停留时间为24~48小时,模拟废水氨氮和亚硝氮浓度比为1:1.0~1.5。以上专利需要使用特定组成的模拟废水进行启动,没有涉及工业废水的启动效果。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种厌氧氨氧化反应器的快速启动方法。本发明方法主要是通过使用生长促进剂并配合工艺条件实现的,可以维持厌氧氨氧化反应器的运行稳定性,明显缩短反应器的启动时间。

[0007] 本发明厌氧氨氧化反应器的快速启动方法,以处理含氨废水的活性污泥作为接种物,以实际含氨废水作为培养液,通过逐渐提高亚硝化率并控制不同的溶解氧浓度(DO)进行反应器的启动:首先将DO控制在0.2~2.0mg/L进行亚硝化反应阶段,当亚硝化率达10%~20%时,降低DO小于0.5mg/L,进入厌氧氨氧化反应阶段;当亚硝酸盐浓度低于5mg/L时,再次提高DO为0.2~2.0mg/L继续进行亚硝化反应,当亚硝化率再次达到10%~20%时降低DO小于0.5mg/L,进入厌氧氨氧化菌反应,此不同溶解氧浓度的控制过程交替进行,直到总氮浓度低于25mg/L时,重新换水进入下一个批次;在更换废水的同时投加厌氧氨氧化菌生长促进剂,所述促进剂包括金属盐、多胺类物质、无机酸羟胺和Na₂SO₃,所述金属盐由钙盐、铜盐、镁盐和/或亚铁盐组成;在启动过程中每一批次废水的亚硝化率比上一批次提高5%~10%,直到进水后亚硝化率首次达到45%~55%并且总氮去除率达到90%以上时,即完成厌氧氨氧化反应器的快速启动。

[0008] 本发明所述生长促进剂中,金属盐为40~100重量份,优选为50~80重量份,多胺类物质为5~30重量份,优选为10~20重量份,无机酸羟胺为0.05~1.5重量份,优选为0.1~1.0重量份,Na₂SO₃为10~40重量份,优选为20~30重量份,所述金属盐由钙盐、铜盐、镁盐和/或亚铁盐组成。

[0009] 本发明所述生长促进剂中,金属盐可以是钙盐、镁盐和铜盐,其中Ca²⁺、Mg²⁺和Cu²⁺的摩尔比为(5~15):(5~25):(0.5~5),优选为(8~12):(10~20):(1~4);或者是钙盐、亚铁盐和铜盐,其中Ca²⁺、Fe²⁺和Cu²⁺的摩尔比为(5~15):(1~8):(0.5~5),优选为(8~12):(2~6):(1~4);或者是钙盐、镁盐、亚铁盐和铜盐,其中Ca²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺和Cu²⁺的摩尔比为(5~15):(5~25):(1~8):(0.5~5),优选为(8~12):(10~20):(2~6):(1~4)。

[0010] 本发明所述生长促进剂中,钙盐为CaSO₄或者CaCl₂,优选CaSO₄;镁盐为MgSO₄或者MgCl₂,优选MgSO₄;亚铁盐为FeSO₄或者FeCl₂,优选FeSO₄;铜盐为CuSO₄或者CuCl₂,优选CuSO₄。所述多胺类物质为精胺、亚精胺或者两者的混合物。所述无机酸羟胺为盐酸羟胺、硫酸羟胺或磷酸羟胺等中的一种或几种。

[0011] 本发明在每次换水的同时都加入生长促进剂,加入量为使得培养体系中促进剂浓度为10~20mg/L。

[0012] 本发明中,所述的活性污泥可以选取本领域常規的处理含氨废水的活性污泥。所述的含氨废水可以是一切含有无机氨氮的废水,如氮肥生产过程中产生的含氨废水、煤

化工过程产生的含氨废水或垃圾渗滤液等,其中氨氮浓度低于1000mg/L,优选为200-500mg/L,COD浓度低于50mg/L。

[0013] 本发明中,所述厌氧氨氧化反应器启动条件为:温度为15-40℃,优选为20-35℃,pH为7.0-9.0,优选为7.5-8.5,SV₃₀(污泥沉降比)为25%-35%。

[0014] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0015] (1)本发明根据菌体的底物和产物特征,以溶解氧作为调控手段分阶段进行厌氧氨氧化反应器的启动,并以亚硝化程度作为转换点,可以明显缩短厌氧氨氧化反应器的启动时间。

[0016] (2)本发明在培养液中加入生长促进剂,一方面可以为反应器启动所需要的细菌提供培养条件,另一方面可以提高反应器内菌体的生长速率和菌体的耐受溶解氧性能。采用高低溶解氧条件频繁交替的方式进行启动,可以提高厌氧氨氧化反应器的稳定性。

具体实施方式

[0017] 下面结合具体实施例对本发明方案进行详细说明。

[0018] 本发明所涉及厌氧氨氧化菌生长促进剂的制备可以按照CN201410585124.0、CN201410585422.X和CN201410585421.5所述的方法。采用上述方法按照表1促进剂的比例和配方配制四种型号的生长促进剂,所述生长促进剂浓度均为0.5g/L。

[0019] 表1 生长促进剂的配方及比例

促进剂	金属盐			多胺类物质		无机酸羟胺		Na ₂ SO ₃
	组成	摩尔比	重量份	名称	重量份	名称	重量份	
[0020]	I	CaCl ₂ FeCl ₂ CuCl ₂	10:3:3	52	亚精胺	12	盐酸羟胺	0.5 25
	II	CaCl ₂ MgCl ₂ CuCl ₂	8:12:1	69	亚精胺	14	硫酸羟胺	0.5 26
	III	CaCl ₂ MgCl ₂ FeCl ₃ CuCl ₂	8:15:2:1	58	精胺	10	磷酸羟胺	0.6 25

[0021] 实施例1

[0022] 按照污泥三十分钟沉降比SV₃₀为25%向兼氧反应器内接种某污水厂处理含氨废水的活性污泥,在温度为25℃,pH为7.5条件下,以氨氮浓度为200mg/L的氮肥生产过程产生的含氨废水作为进水启动厌氧氨氧化反应器。首先将溶解氧浓度控制在0.7-0.9mg/L进行亚硝化反应阶段,当亚硝化率达到20%时,降低溶解氧浓度至0.2-0.4mg/L,进行厌氧氨氧化反应阶段;当亚硝酸根浓度低于5mg/L时,再次提高溶解氧浓度为0.7-0.9mg/L继续进行亚硝化反应阶段,当亚硝化率再次达到20%时降低溶解氧浓度至0.2-0.4mg/L进行厌氧氨氧化反应阶段,此不同溶解氧浓度的控制过程交替进行,直到总氮浓度低于25mg/L时,沉降除去上清液,重新换水进入下一个批次。在更换培养液的同时按照培养系统中促进剂浓度为10mg/L补加厌氧氨氧化菌生长促进剂I。启动过程中每一个批次的亚硝化率比上一个批次提高5%,经过10个批次的换水,重新进水后亚硝化率首次达到了50%并且总氮去除率达到91%,此

时完成了厌氧氨氧化反应器的快速启动,启动时间为50天。

[0023] 实施例2

[0024] 按照污泥三十分钟沉降比 SV_{30} 为30%向兼氧反应器内接种某污水厂处理含氨废水的活性污泥,在温度为30℃,pH为8.0条件下,以氨氮浓度为300mg/L的煤化工生产过程产生的含氨废水作为进水启动厌氧氨氧化反应器。首先将溶解氧浓度控制在1.2-1.4mg/L进行亚硝化反应阶段,当亚硝化率达到15%时,降低溶解氧浓度至0.1-0.3mg/L,进行厌氧氨氧化反应阶段;当亚硝酸根浓度低于5mg/L时,再次提高溶解氧浓度为1.2-1.4mg/L继续进行亚硝化反应阶段,当亚硝化率再次达到20%时降低溶解氧浓度至0.1-0.3mg/L进行厌氧氨氧化反应阶段,此不同溶解氧浓度的控制过程交替进行,直到总氮浓度低于25mg/L时,沉降除去上清液,重新换水进入下一个批次。在更换培养液的同时按照培养系统中促进剂浓度为15mg/L补加厌氧氨氧化菌生长促进剂Ⅱ。启动过程中每一个批次的亚硝化率比上一个批次提高8%,经过15个批次的换水,重新进水后亚硝化率首次达到了50%并且总氮去除率达到92%,此时完成了厌氧氨氧化反应器的快速启动,启动时间为48天。

[0025] 实施例3

[0026] 按照污泥三十分钟沉降比 SV_{30} 为35%向兼氧反应器内接种某污水厂处理含氨废水的活性污泥,在温度为32℃,pH为8.2条件下,以氨氮浓度为400mg/L的垃圾渗滤液含氨废水作为进水启动厌氧氨氧化反应器。首先将溶解氧浓度控制在1.6-1.8mg/L进行亚硝化反应阶段,当亚硝化率达到10%时,降低溶解氧浓度至0.2-0.4mg/L,进行厌氧氨氧化反应阶段;当亚硝酸根浓度低于5mg/L时,再次提高溶解氧浓度为1.6-1.8mg/L继续进行亚硝化反应阶段,当亚硝化率再次达到10%时降低溶解氧浓度至0.2-0.4mg/L进行厌氧氨氧化反应阶段,此不同溶解氧浓度的控制过程交替进行,直到总氮浓度低于25mg/L时,沉降除去上清液,重新换水进入下一个批次。在更换培养液的同时按照培养系统中促进剂浓度为20mg/L补加厌氧氨氧化菌生长促进剂Ⅱ。启动过程中每一个批次的亚硝化率比上一个批次提高10%,经过20个批次的换水,重新进水后亚硝化率首次达到了50%并且总氮去除率达到90%,此时完成了厌氧氨氧化反应器的快速启动,启动时间为47天。

[0027] 实施例4

[0028] 按照污泥三十分钟沉降比 SV_{30} 为35%向兼氧反应器内接种某污水厂处理含氨废水的活性污泥,在温度为32℃,pH为8.2条件下,以氨氮浓度为400mg/L的垃圾渗滤液含氨废水作为进水启动厌氧氨氧化反应器。首先将溶解氧浓度控制在1.6-1.8mg/L进行亚硝化反应阶段,当亚硝化率达到10%时,降低溶解氧浓度至0.2-0.4mg/L,进行厌氧氨氧化反应阶段;当亚硝酸根浓度低于5mg/L时,再次提高溶解氧浓度为1.6-1.8mg/L继续进行亚硝化反应阶段,当亚硝化率再次达到10%时降低溶解氧浓度至0.2-0.4mg/L进行厌氧氨氧化反应阶段,此不同溶解氧浓度的控制过程交替进行,直到总氮浓度低于25mg/L时,沉降除去上清液,重新换水进入下一个批次。在更换培养液的同时按照培养系统中促进剂浓度为18mg/L补加厌氧氨氧化菌生长促进剂Ⅲ。启动过程中每一个批次的亚硝化率比上一个批次提高10%,经过16个批次的换水,重新进水后亚硝化率首次达到了50%并且总氮去除率达到90%,此时完成了厌氧氨氧化反应器的快速启动,启动时间为45天。

[0029] 比较例1

[0030] 启动条件和过程同实施例3,不同之处是启动过程不采用溶解氧交替进行的方式,

溶解氧始终为0.2-0.4mg/L, 经过47天并没有实现反应器的快速启动, 重新进水后亚硝化率首次只能达到20%, 总氮去除率也只有22%。

[0031] 比较例2

[0032] 启动条件和过程同实施例3, 不同之处是培养过程中不采用溶解氧交替进行的方式, 溶解氧始终控制在1.6-1.8mg/L, 经过47天并没有实现反应器的快速启动, 重新进水后亚硝化率首次能达到50%, 但是总氮去除率只有47%。

[0033] 比较例3

[0034] 启动条件和过程同实施例3, 不同之处是培养过程中不投加厌氧氨氧化菌生长促进剂, 经过47天并没有实现反应器的快速启动, 重新进水后亚硝化率首次能达到38%, 总氮去除率只有67%。