

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C02F 3/30 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710026418.X

[43] 公开日 2007年8月1日

[11] 公开号 CN 101007684A

[22] 申请日 2007.1.19

[21] 申请号 200710026418.X

[71] 申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路 381 号

[72] 发明人 周少奇 张鸿郭

[74] 专利代理机构 广州粤高专利代理有限公司
代理人 何淑珍

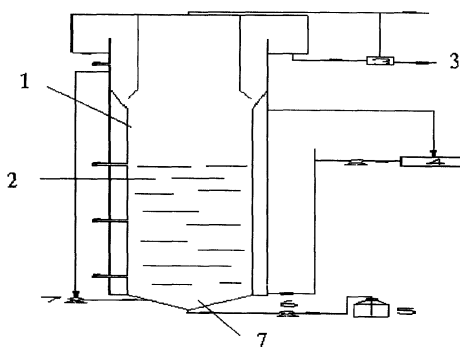
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种垃圾渗滤液厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种垃圾渗滤液厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮的方法。该方法先将待处理垃圾废水和含硝氮水混合，使待处理废水成为含有 COD、 NH_4^+ 、 NO_2^- 和 NO_3^- 的有机废水，然后将有机废水进入引入活性污泥和垃圾渗滤液进行厌氧氨氧化菌和反硝化菌富集与驯化的厌氧污泥床，对有机废水中的 COD、 NH_4^+ 、 NO_2^- 或 NO_3^- 通过厌氧氨氧化菌与反硝化菌的协同作用，同步去脱 COD、氨氮和硝氮，厌氧污泥床处理废水的温度控制为 26 ~ 36℃。本发明在有机环境下，可成功实现厌氧氨氧化反应的同时，也成功实现反硝化反应，使多余的硝态氮通过反硝化变成氮气，既完全脱除了氮，又可去除一部分 COD，具有重要的工程应用价值。



1、一种垃圾渗滤液厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮的方法，其特征在于先将待处理垃圾废水和含硝氮水混合，使待处理废水成为含有 COD、 NH_4^+ 、 NO_2^- 或 NO_3^- 的有机废水，然后将有机废水进入引入活性污泥和垃圾渗滤液进行厌氧氨氧化菌和反硝化菌富集与驯化的厌氧污泥床，对有机废水中的 COD、 NH_4^+ 、 NO_2^- 或 NO_3^- 通过厌氧氨氧化菌与反硝化菌的协同作用，同步去脱 COD、氨氮和亚硝氮，厌氧污泥床处理废水的温度控制为 26~36℃。

2、根据权利要求 1 所述的垃圾渗滤液厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮的方法，其特征在于厌氧污泥床处理废水的温度控制为 30℃。

一种垃圾渗滤液厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮的方法

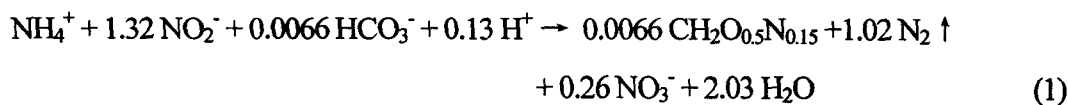
技术领域

本发明涉及一种垃圾渗滤液厌氧氨氧化与反硝化协同作用脱氮方法，具体是采用改进的厌氧污泥床反应器，通过垃圾渗滤液同时好氧厌氧活性污泥驯化后，直接将垃圾填埋渗滤液通入生物反应器，通过微生物体系的厌氧氨氧化与反硝化协同作用，来促进生物反应器中的厌氧氨氧化去除 NH_4^+ 和 NO_2^- ，并通过反硝化作用去除厌氧氨氧化产生的 NO_3^- 和有机污染物（COD）。

背景技术

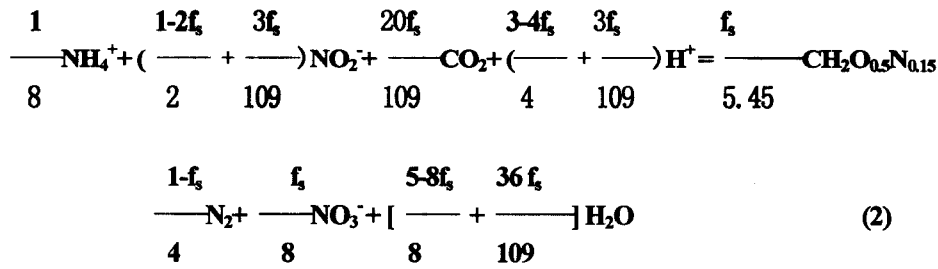
1977年，Broda根据热力学反应自由能计算，推测自然界中可能存在两种自养微生物可以将 NH_4^+ 氧化成 N_2 。1994年，Mulder等人发现荷兰Delft大学一个污水脱氮流化床反应器存在 NH_4^+ 消失，且随 NH_4^+ 和 NO_3^- 的消耗，有 N_2 生成。因为氨氮是在厌氧条件下被氧化，因此被称作厌氧氨氧化（ANAMMOX-Anaerobic AMMonia Oxidation）。随后的试验通过N平衡和氧化还原平衡证实发生了以 NH_4^+ 作电子供体、 NO_3^- 为电子受体的氧化还原反应，从而证实了Broda的推测。

迄今，国外及国内有关ANAMMOX反应过程的研究文献有数十篇，见报道的计量方程式由Van der Heijden等人于1994年通过对近200天的ANAMMOX试验数据进行衡算得到，如式（1）所示：



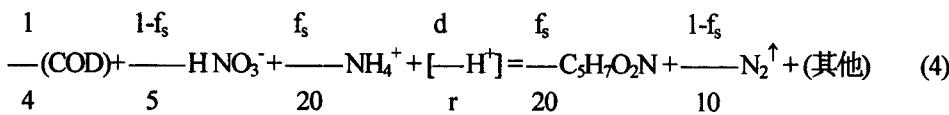
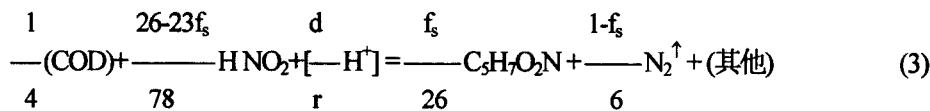
式中， $\text{CH}_2\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.15}$ 为ANAMMOX菌的细胞分子式（经验式）。

发明人采用自创的电子计量学方法，以 NH_4^+ 为电子供体、以 NO_2^- 为电子受体，设ANAMMOX菌的细胞分子式为 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_s$ ，设电子供体用于细胞合成的分量为 f_s ，合成氮源为 NO_2^- ，推导出厌氧氨氧化反应的电子计量方程式为：



与传统的硝化反硝化工艺或同时硝化反硝化工艺相比,厌氧氨氧化具有突出的优点。主要表现在: (1)无需外加有机物作电子供体,既可节省费用,又可防止二次污染; (2)硝化反应每氧化 1mol NH₄⁺耗氧 2 mol,而在厌氧氨氧化反应中,每氧化 1molNH₄⁺只需要 0.75mol 氧,耗氧下降 62.5%(不考虑细胞合成时),所以,可使耗氧能耗大为降低; (3)传统的硝化反应氧化 1molNH₄⁺可产生 2molH⁺,反硝化还原 1molNO₃⁻或 NO₂⁻将产生 1molOH⁻,而厌氧氨氧化的生物产酸量大为下降,产碱量降至为零,可以节省可观的中和试剂。

反硝化反应是在厌氧条件下,反硝化菌以有机物(含氮有机物 C_aH_bO_cN_d、碳氢化合物 C_aH_bO_c、有机酸 C_aH_bO_c等)为电子供体,以 NO₃⁻、NO₂⁻为电子受体,将硝态氮最终转变为 N₂ 的过程。其电子计量学反应通式为:



反应需要的COD/N比分别为:

$$\frac{COD}{N - \text{NO}_3} = \frac{2.86}{1 - 1.628Y} \quad (5)$$

$$\frac{COD}{N - \text{NO}_2} = \frac{1.714}{1 - 1.628Y} \quad (6)$$

迄今,国内外研究 ANAMMOX 生物脱氮大多用氨盐和亚硝酸盐人工配水进行

小规模试验,取得成功和较高的处理效率,但由于实际的含氮废水大都含有有机污染物,且用 NH_4^+ 和 NO_2^- 配水进行的 ANAMMOX 过程均会产生一定量的 NO_3^- , 所以,在有机环境下,可能同时存在厌氧氨氧化与反硝化两种主要的厌氧脱氮反应。

通过对 ANAMMOX 反应与反硝化反应的电子计量学分析可知: ANAMMOX 反应消耗无机碳源 CO_2 , 并产生一定量的 NO_3^- ; 而反硝化反应消耗有机碳源 (COD), 但产生 CO_2 , 可为 ANAMMOX 反应提供一定的碳源, 有利于 ANAMMOX 的进行。因此,如能在同一反应器系统中实现厌氧氨氧化与反硝化脱氮的协同作用,则对生物脱氮新技术的开发具有重要意义。

发明内容

本发明的目的在于针对国内外厌氧氨氧化研究主要限于用氨盐和亚硝酸盐人工配水进行小规模试验的缺点,提供一种垃圾渗滤液厌氧氨氧化与反硝化协同作用脱氮方法。

为达到上述发明目的,本发明采取了如下技术方案:

一种垃圾渗滤液厌氧氨氧化与反硝化协同脱氮的方法:先将待处理垃圾废水和含硝氮水混合,使待处理废水成为含有 COD、 NH_4^+ 、 NO_2^- 和 NO_3^- 的有机废水,然后将有机废水进入引入活性污泥和垃圾渗滤液进行厌氧氨氧化菌和反硝化菌富集与驯化的厌氧污泥床,对有机废水中的 COD、 NH_4^+ 、 NO_2^- 或 NO_3^- 通过厌氧氨氧化菌与反硝化菌的协同作用,同步去脱 COD、氨氮和硝氮,厌氧污泥床处理废水的温度控制为 $26\sim 36^\circ\text{C}$ 。

先对于现有技术本发明具有的优点:

本发明向生物反应器中加入活性污泥和垃圾渗滤液配制的废水,与迄今国内外已有报道的技术明显不同的是:现有技术研究的废水基本不含有有机物,而本发明的试验用水含有大量有机物-COD (这样更能符合环境工程的实际要求)。本发明采用特殊处理的污泥驯化,在有机环境下,在厌氧污泥床反应器中可以实现了垃圾渗滤液的厌氧氨氧化与反硝化的协同作用。在厌氧氨氧化活性稳定阶段 (120d 开始),氨氮和亚硝

氮的平均去除率分别为 94.79%和 98.17%；COD 最高去除率可达 51.68%，在厌氧氨氧化活性稳定阶段，COD 平均去除率为 23.51%，相应的平均容积去除负荷分别为 84.53 mg/(L.d)。进入稳定运行阶段后，在第 19 日到第 57 日，亚硝氮去除量和氨氮去除量的比值在 2.77~7.67 之间波动，平均比值为 4.17，比文献报道的 1.32 大为增加，说明存在较强的反硝化反应。在第 58 日到第 125 日，亚硝氮去除量和氨氮去除量的比值在 1.17~3.28 之间波动，平均比值为 2.03，仍高于文献报道的 1.32，存在一定的反硝化反应。在第 128 日到第 202 日，亚硝氮去除量和氨氮去除量的比值在 1.22 到 1.64 之间波动，平均比值为 1.37，与文献报道的无机环境下的 1.32 相当接近。说明在有机环境下，厌氧氨氧化反应器可成功实现厌氧氨氧化反应的同时，也成功实现反硝化反应，使多余的硝态氮通过反硝化变成氮气，既完全脱除了氮，又可去除一部分 COD。解决了国际上在该领域的难题，具有重要的工程应用价值。

附图说明

图1为本发明所用的厌氧污泥床生物反应器结构示意图与流程；

图2为本发明所用方法对氨氮的快速去除效果；

图3为本发明所用方法对 NO_2^- -N的去除效果；

图4为本发明所用方法对 NO_2^- -N的 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N 比变化情况；

图5为本发明所用方法对垃圾废水COD的去除效果。

具体实施方式

以下结合说明书附图来对本发明作进一步说明，但本发明所要求保护的并不局限于具体实施方式中所描述的范围。

本发明采用的试验装置如附图 1 所示，厌氧氨氧化反应器包括圆筒形的反应器筒体 1，筒体 1 内的下部设有厌氧污泥床 2，筒体 1 底部有进水口 7、进水口 7 通过泵 6 与配水池 5 连通，筒体上部设有出水口 3，厌氧氨氧化反应器外侧，位于厌氧污泥床 2 周围设置恒温控制系统 4。该装置改成圆形，并在上部取消三相分离器，在厌氧污

泥床外部设置了恒温控制系统。厌氧污泥床 2 是向反应器中加入活性污泥和垃圾渗滤液，通过厌氧驯化，培养厌氧氨氧化菌和反硝化菌所得。

试验废水取自广东某垃圾填埋场投配池，为缓解立即配水对活性污泥的冲击，在第 18 日前采用填埋场渗滤液及其 SBR 反应池（1500 m³）出水混合作为厌氧氨氧化反应器进水，使之既含有 NH₄⁺，又含有 COD 和 NO₂⁻与 NO₃⁻，第 19 日后以自来水稀释垃圾渗滤液至反应器适宜氨氮浓度，配以适量的亚硝酸钠以提供厌氧氨氧化所需的电子受体。该试验采取低浓度、低负荷的启动方法进行驯化，厌氧污泥床处理废水的温度控制为 30℃，运行了 203 天，反应器启动与运行结果如图 2-5 所示。

污泥取自广东某垃圾填埋场处理渗滤液的同时好氧厌氧处理活性污泥。此污泥为红褐色，普通光学显微镜镜检显示污泥结构细碎，有钟虫、楯纤虫和轮虫，丝状菌少。MLSS 为 15.4g/L，接种量为 1-3L，为反应器有效容积的 65%。

实施效果：

1、厌氧氨氧化反应的脱氮效果

附图 2、图 3 显示：在厌氧氨氧化活性稳定阶段（120d 开始），氨氮和亚硝氮的平均去除率分别高达 94.79%和 98.17%。说明生物反应器内出现了明显的厌氧氨氧化现象。由图 4 可见，进入稳定运行阶段后，在第 19 日到第 57 日，亚硝氮去除量和氨氮去除量的比值在 2.77~7.67 之间波动，平均比值为 4.17，比文献报道的 1.32 大为增加，说明存在较强的反硝化反应。在第 58 日到第 125 日，亚硝氮去除量和氨氮去除量的比值在 1.17~3.28 之间波动，平均比值为 2.03，仍高于文献报道的 1.32，存在一定的反硝化反应。在第 128 日到第 202 日，亚硝氮去除量和氨氮去除量的比值在 1.22 到 1.64 之间波动，平均比值为 1.37，与文献报道的无机环境下的 1.32 相当接近。

2、反硝化脱氮反应

图 5 显示：试验过程中，COD 最高去除率可达 51.68%，整个反应的平均去除率仅为 26.28%。在厌氧氨氧化活性稳定阶段，COD 平均去除率为 23.51%，相应的平

均容积去除负荷分别为 110.50 mg/(L.d)和 84.53 mg/(L.d)。说明在有机环境下, 厌氧氨氧化反应器可成功实现厌氧氨氧化反应的同时, 也成功实现反硝化反应, 使多余的硝态氮通过反硝化变成氮气, 既完全脱除了氮, 又可去除一部分 COD。解决了国际上在该领域的难题, 具有重要的工程应用价值。

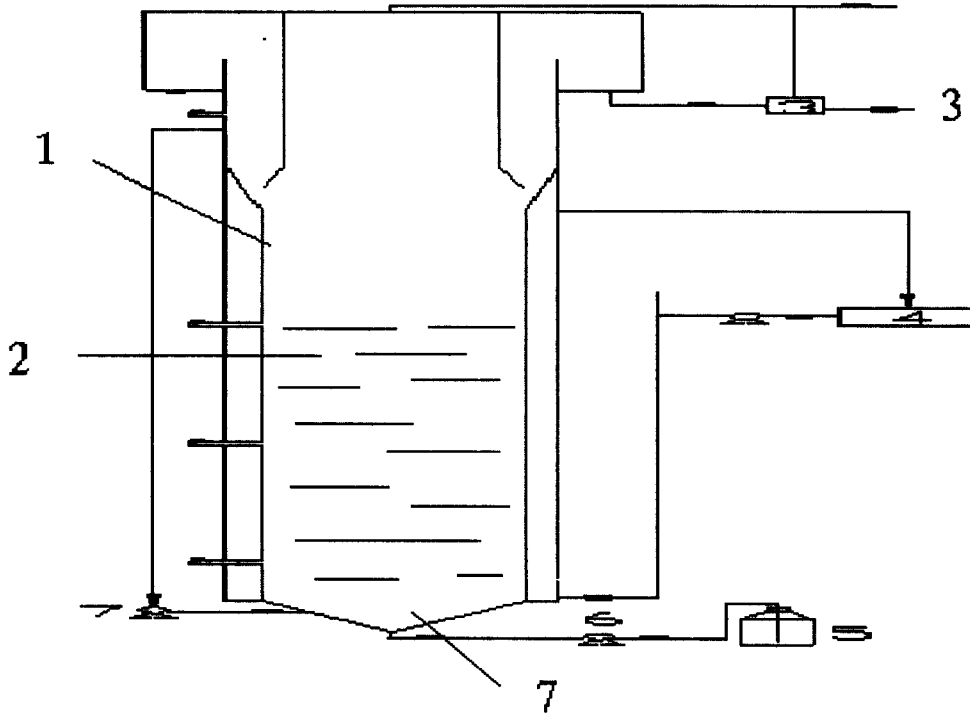


图1

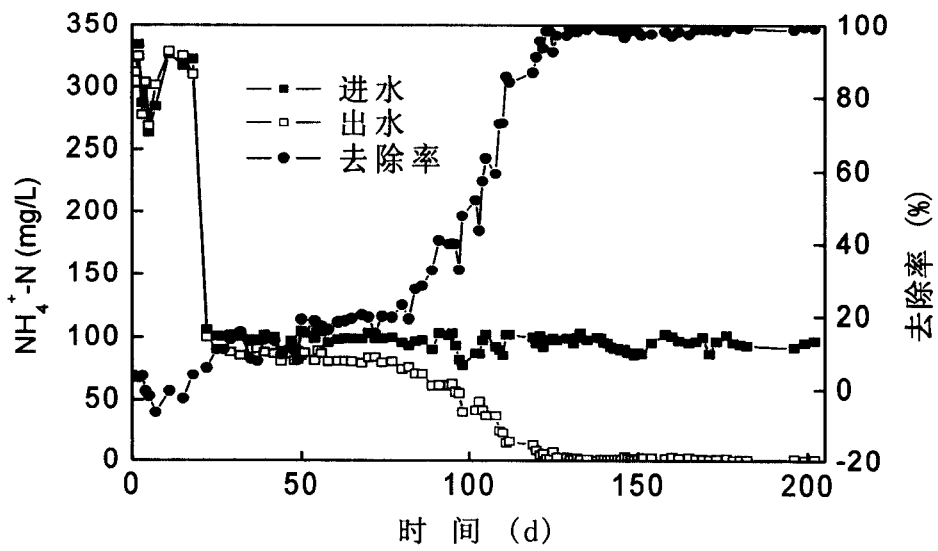


图2

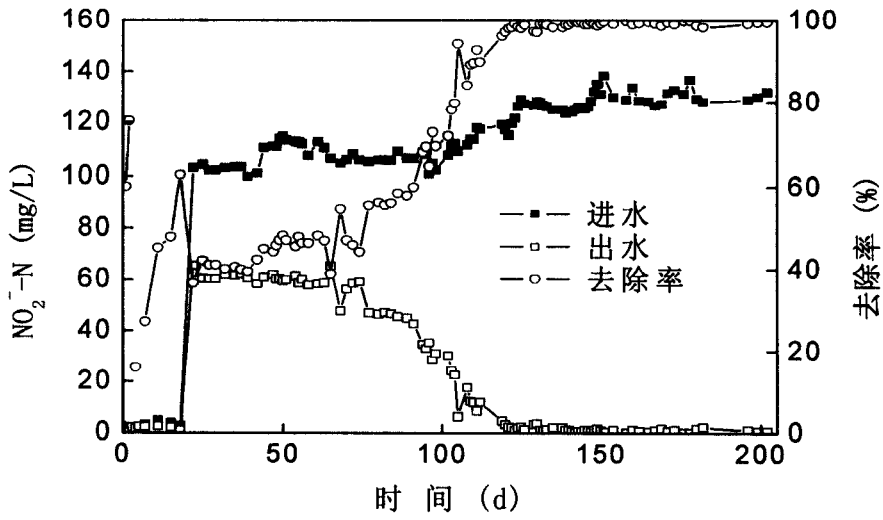


图3

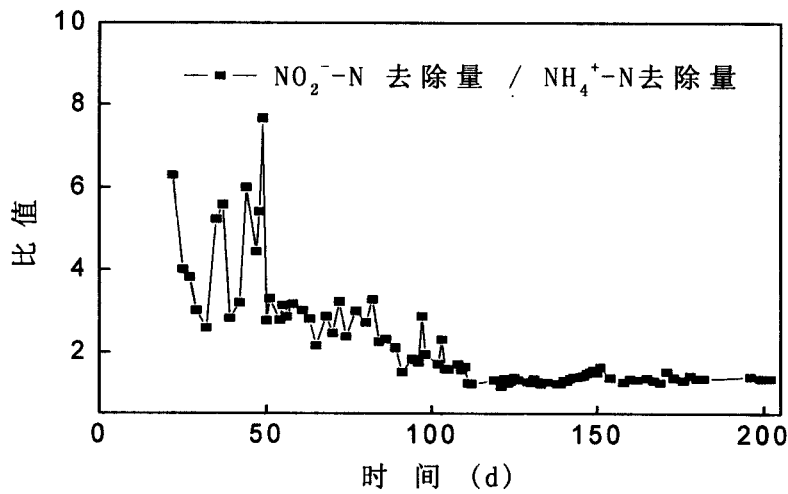


图4

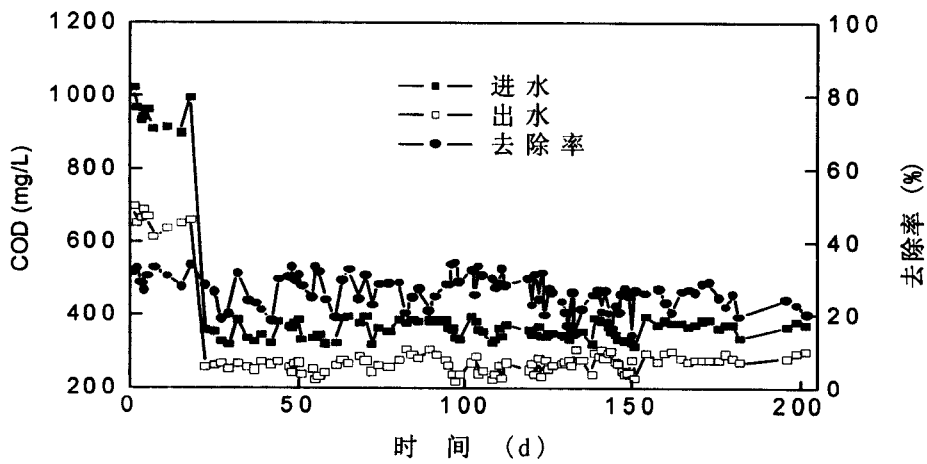


图5