



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114477436 A

(43) 申请公布日 2022.05.13

(21) 申请号 202210111483.7

(22) 申请日 2022.01.29

(71) 申请人 北京大学

地址 100871 北京市海淀区颐和园路5号

(72) 发明人 叶正芳 陈柳州 干雅岚 赵泉林

(74) 专利代理机构 北京智绘未来专利代理事务

所(普通合伙) 11689

专利代理师 赵卿

(51) Int. Cl.

C02F 3/28 (2006.01)

C02F 3/34 (2006.01)

C02F 101/16 (2006.01)

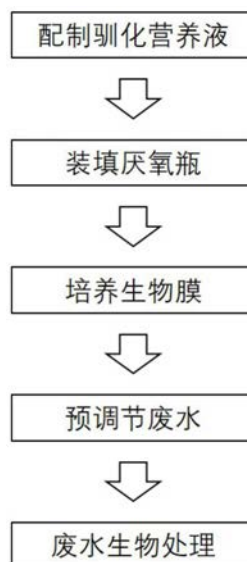
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种用于反硝化处理低浓度硝酸盐氮废水的生物处理方法

(57) 摘要

一种用于反硝化处理低浓度硝酸盐氮废水的生物处理方法。本发明主要通过以假黄单胞菌属(*Pseudoxanthomonas* sp.)为代表的优势菌属的反硝化作用对低浓度硝酸盐废水中的 NO_3^- -N进行去除,步骤依次为:配制驯化营养液、装填厌氧瓶、培养生物膜、预调节废水和废水生物处理。可快速且深度去除低浓度硝酸盐废水中的 NO_3^- -N,缩短废水处理周期,处理成本低,不造成二次污染,简单易行,放大后适用于处理各种规模的低浓度硝酸盐氮废水。



1. 一种用于反硝化处理低浓度硝酸盐氮废水的生物处理方法,其特征在于:以功能化聚氨酯泡沫为载体,通过固定化菌群反硝化作用实现对低浓度硝酸盐氮废水的处理;其中,所述低浓度硝酸盐氮废水是指初始 NO_3^- -N浓度低于15mg/L。

2. 如权利要求1所述的用于反硝化处理低浓度硝酸盐氮废水的生物处理方法,其特征在于,所述生物处理方法包括以下步骤:

(1) 配制驯化营养液:所述驯化营养液的碳氮磷元素比为C:N:P=100:10:1,并调控营养液pH在[7.0,7.5]之间;

(2) 装填厌氧瓶:将25-35mg/L的菌制剂和预处理后的功能化聚氨酯泡沫载体投入装有营养液的厌氧瓶中,充入氮气使营养液中的溶解氧浓度控制在0.5-1.0mg/L;

(3) 培养生物膜:将厌氧瓶放置在恒温培养箱中进行培养;每间隔设定时间后更换部分营养液,营养液按照步骤(1)方式得到,同时按照步骤(2)控制溶解氧浓度;当载体上明显长有生物膜且水质稳定时,进入步骤(4);

其中,恒温培养箱中的温度设定为25-28℃。

(4) 预调节废水:对于低浓度硝酸盐氮废水,按照预定碳氮比加入乙酸钠,同时调整该低浓度硝酸盐氮废水pH值为 7.2 ± 0.1 ;

其中,预调节后的低浓度硝酸盐氮废水加入量为容器容积的80-90%;

(5) 废水生物处理:将已调节好的低浓度硝酸盐氮废水和已驯化好生物膜的载体以设定的填充率置于厌氧瓶中,充入氮气以维持缺氧环境,然后将厌氧瓶放置在恒温培养箱中进行培养,即开始对废水进行生物反硝化处理。

3. 根据权利要求2所述的用于反硝化处理硝酸盐氮废水的生物处理方法,其特征在于:

所述驯化营养液还包括20-22mg/L $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.5-1.5mg/L CaCl_2 和0.5-1.5mL/L的微量元素。

4. 根据权利要求3所述的用于反硝化处理硝酸盐氮废水的生物处理方法,其特征在于:

营养液中微量元素包括:0.02-0.04g/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.1-0.3g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.02-0.04g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.05-0.15g/L $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.05-0.15g/L $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.02-0.06g/L $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.01-0.05g/L H_3BO_3 。

5. 根据权利要求2所述的用于反硝化处理低浓度硝酸盐氮废水的生物处理方法,其特征在于:

在步骤1中,利用0.5-1mol/L盐酸和0.5-1mol/L氢氧化钠调控营养液pH。

6. 根据权利要求2所述的用于反硝化处理硝酸盐氮废水的生物处理方法,其特征在于:

在步骤2中,所述菌制剂是含假黄单胞菌属(*Pseudoxanthomonas* sp.)、动胶菌属(*Zoogloea* sp.)、脱氯单胞菌属(*Dechloromonas* sp.)、噬胞菌属(*Haliscomenobacter* sp.)、柄杆菌属(*Caulobacter* sp.)、norank_f_Cytophagaceae sp.和norank_c_OM190 sp.等优势菌属的复合型微生物。

7. 根据权利要求2所述的用于反硝化处理低浓度硝酸盐氮废水的生物处理方法,其特征在于:

在步骤2中,功能化聚氨酯载体在使用前先将其浸泡在5%盐酸和5%氢氧化钠溶液中各24小时,并清洗至中性,60℃真空干燥处理后再利用。

8. 根据权利要求2所述的用于反硝化处理低浓度硝酸盐氮废水的生物处理方法,其特

征在于：

在步骤3中，每间隔设定时间更换部分营养液是指每24小时后缓慢倒出80%原液并补充配好的新营养液。

9. 根据权利要求2所述的用于反硝化处理硝酸盐氮废水的生物处理方法，其特征在于：在步骤4中，所述预定碳氮比是指COD和 NO_3^- -N浓度比为[5.0-5.8:1]。

10. 根据权利要求9所述的用于反硝化处理低浓度硝酸盐氮废水的生物处理方法，其特征在于：

在步骤4中，还进一步加入 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 和微量元素；其中， $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为20-22mg/L； CaCl_2 为0.5-1.5mg/L；微量元素为0.5-1.5mL/L。

营养液中微量元素配制如下：0.02-0.04g/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.1-0.3g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.02-0.04g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.05-0.15g/L $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.05-0.15g/L $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.02-0.06g/L $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.01-0.05g/L H_3BO_3 。

11. 根据权利要求1或10所述的用于反硝化处理低浓度硝酸盐氮废水的生物处理方法，其特征在于：

在步骤4中，将已调节好的低浓度硝酸盐氮废水和已驯化好生物膜的载体以20-30%填充率置于厌氧瓶中，充入氮气以维持溶解氧浓度为0.5-1.0mg/L，之后将厌氧瓶放置在恒温培养箱中进行培养，即开始对废水进行生物反硝化处理；其中所述恒温培养箱的温度为25-28℃，转速设定为80-100转/分钟。

一种用于反硝化处理低浓度硝酸盐氮废水的生物处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于污水处理技术领域,特别涉及一种用于反硝化处理低浓度硝酸盐氮废水的生物处理方法。

背景技术

[0002] 通常,城镇污水处理厂出水中含有一些含氮化合物(如硝酸盐氮),排放到地表水和地下水中会造成水体富营养化,以及间接地对人体健康安全带来一定威胁。目前,中国城镇污水处理厂污染物排放标准的一级A标准中,总氮(TN)限值为15mg/L。随着更加严格标准的制定,有必要开发深度脱氮技术来处理二级出水中的硝酸盐氮污染物。

[0003] 微生物法相比其他物理化学方法体现出一定的优势性,能将硝酸盐氮降解为气态氮而不产生其他含氮杂质,具有经济高效、环境友好的特点。然而,利用微生物法对低浓度硝酸盐氮进行处理的研究还需进一步探索。通常,生物脱氮可以分为活性污泥法和生物膜法。与游离细胞相比,固定化生物膜可以展现出更加稳定高效的运行效果。固定化微生物技术是一种常用的生物膜法,它可以将单一菌属或混合菌群固定于相应载体上,具有可以在反应系统内保持高生物密度、耐毒害能力强、反应系统启动快等优点。其中,固定化载体扮演着非常重要的角色。它不仅对微生物起到支撑和提供充足空间以使其生长增殖的作用,还可以对其形成一种保护机制,使得微生物不易从系统中流失。营养物质会先吸附在载体表面然后穿透基质被细胞吸收,从而提高微生物抗冲击性,加快反应系统的挂膜、启动和稳定过程,达到高效处理硝酸盐氮污水。另外,载体内部还会形成溶解氧浓度梯度,以供不同菌群生长发育。功能化聚氨酯泡沫载体是一种具有高强度和较强环境适应能力的有机聚合物固定化材料,在微生物固定化方面展现出优异性能。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术中的不足之处,提供一种切实有效的低浓度硝酸盐氮废水生物处理工艺。

[0005] 本发明的目的可通过下述方式来实现:

[0006] 一种用于反硝化处理低浓度硝酸盐氮废水的生物处理方法,其特征在于:以功能化聚氨酯泡沫为载体,通过固定化微生物菌群的反硝化作用实现对低浓度硝酸盐氮废水的处理。

[0007] 所述生物处理方法包括以下步骤:

[0008] (1) 配制驯化营养液:所述驯化营养液的碳氮磷元素比为C:N:P=100:10:1,并调控营养液pH在[7.0,7.5]之间;

[0009] (2) 装填厌氧瓶:将25-35mg/L的菌制剂和预处理后的功能化聚氨酯泡沫载体投入装有营养液的厌氧瓶中,充入氮气使营养液中的溶解氧浓度控制在0.5-1.0mg/L;

[0010] (3) 培养生物膜:将厌氧瓶放置在恒温培养箱中进行培养;每间隔设定时间后更换部分营养液,营养液按照步骤(1)方式得到,同时按照步骤(2)控制溶解氧浓度;当载体上明

显长有生物膜且水质稳定时,进入步骤(4);

[0011] 其中,恒温培养箱中的温度设定为25-28℃。

[0012] (4) 预调节废水:对于低浓度硝酸盐氮废水,按照预定碳氮比加入乙酸钠,同时调整该低浓度硝酸盐氮废水pH值为 7.2 ± 0.1 ;

[0013] 其中,所述低浓度硝酸盐氮废水是指初始 NO_3^- -N浓度低于15mg/L,预调节后的低浓度硝酸盐氮废水加入量为容器容积的80-90%。

[0014] (5) 废水生物处理:将已调节好的低浓度硝酸盐氮废水和已驯化好生物膜的载体以设定的填充率置于厌氧瓶中,充入氮气以维持缺氧环境,然后将厌氧瓶放置在恒温培养箱中进行培养,即开始对废水进行生物反硝化处理。

[0015] 本发明进一步包括以下优选方案:

[0016] 所述驯化营养液还包括20-22mg/L $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.5-1.5mg/L CaCl_2 和0.5-1.5mL/L的微量元素。

[0017] 营养液中微量元素包括:0.02-0.04g/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.1-0.3g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.02-0.04g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.05-0.15g/L $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.05-0.15g/L $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.02-0.06g/L $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.01-0.05g/L H_3BO_3 。

[0018] 在步骤1中,利用1mol/L盐酸和1mol/L氢氧化钠调控营养液pH。

[0019] 在步骤2中,所述菌制剂是含假黄单胞菌属(*Pseudoxanthomonas* sp.)、动胶菌属(*Zoogloea* sp.)、脱氯单胞菌属(*Dechloromonas* sp.)、噬胞菌属(*Haliscomenobacter* sp.)、柄杆菌属(*Caulobacter* sp.)、norank_f_Cytophagaceae sp.和norank_c_OM190 sp.等优势菌属的复合型微生物。

[0020] 在步骤2中,功能化聚氨酯载体在使用前先将其浸泡在5%盐酸和5%氢氧化钠溶液中各24小时,并清洗至中性,60℃真空干燥处理后再利用。

[0021] 在步骤3中,每间隔设定时间更换部分营养液是指每24小时后缓慢倒出80%原液并补充配好的新营养液。

[0022] 在步骤4中,所述预定碳氮比是指COD和 NO_3^- -N浓度比为[5.0-5.8:1]。

[0023] 在步骤4中,还进一步加入 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 和微量元素;其中, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为20-22mg/L; CaCl_2 为0.5-1.5mg/L;微量元素为0.5-1.5mL/L。

[0024] 营养液中微量元素配制如下:0.02-0.04g/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.1-0.3g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.02-0.04g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.05-0.15g/L $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.05-0.15g/L $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.02-0.06g/L $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.01-0.05g/L H_3BO_3 。

[0025] 在步骤4中,将已调节好的低浓度硝酸盐氮废水和已驯化好生物膜的载体以20-30%填充率置于厌氧瓶中,充入氮气以维持溶解氧浓度为0.5-1.0mg/L,之后将厌氧瓶放置在恒温培养箱中进行培养,即开始对废水进行生物反硝化处理;其中所述恒温培养箱的温度为25-28℃,转速设定为每分钟80-100转/分钟。

[0026] 本发明相比现有技术具有下列优点:

[0027] (1) 采用功能化聚氨酯材料作为固定化反硝化技术中的载体,基于载体表面活性化学基团和生物膜官能团的结合,可促进微生物的附着,提高微生物的抗冲击能力和代谢作用。同时功能化聚氨酯材料具有较大孔径的网络结构,能有效防止反应器堵塞,减少反冲洗次数。

[0028] (2) 固定化微生物体系中的功能化聚氨酯泡沫载体内部和表面区域菌群多样性和丰富度具有一定差异性,反硝化过程主要发生在以假黄单胞菌属(*Pseudoxanthomonas* sp.)为优势菌属的载体内部空间,可提高微生物的抗冲击性,有利于微生物稳定降解低浓度硝酸盐氮废水。

[0029] (3) 本方法可以使低浓度硝酸盐氮废水(初始 NO_3^- -N浓度低于15mg/L)中的 NO_3^- -N在5h内降至0.1mg/L以下,几乎被完全去除,且最终无亚硝酸盐氮积累,可降低水体排放后对生物和人体的危害。

[0030] (3) 采用生物处理法可大幅降低废水处理成本,避免物化法处理引起的二次污染问题,同时可以达到较好的深度处理效果。

[0031] (4) 修复过程简单易行,通过一定程度的放大,可以处理各种规模的低浓度硝酸盐氮废水。

附图说明

[0032] 图1是本发明的生物处理低浓度硝酸盐氮废水的流程图。

具体实施方式

[0033] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述。本申请所描述的实施例仅是本发明一部分的实施例,而不是全部实施例。基于本发明精神,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例,都属于本发明的保护范围。

[0034] 如图1所示,本发明公开了一种用于反硝化深度处理低浓度硝酸盐氮的固定化微生物工艺流程,具体包括以下步骤:

[0035] (1) 配制驯化营养液:

[0036] 所述驯化营养液的碳氮磷元素比为C:N:P=100:10:1,并调控营养液pH在[7.0, 7.5]之间。所述驯化营养液还包括20-22mg/L $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.5-1.5mg/L CaCl_2 和0.5-1.5mg/L的微量元素。

[0037] 在本发明的优选实施例中,配制硝酸盐浓度为20mg/L的驯化营养液,其中含有144.28mg/L的硝酸钾、256.25mg/L的乙酸钠、8.77mg/L的磷酸二氢钾、20.3mg/L的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1mg/L CaCl_2 和1mL/L的微量元素。

[0038] 营养液中微量元素配制如下:0.03g/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.2g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.03g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.1g/L $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.1g/L $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.04g/L $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.03g/L H_3BO_3 。用1mol/L盐酸和1mol/L氢氧化钠调控营养液pH为7.0-7.5。

[0039] (2) 装填厌氧瓶:

[0040] 将25-35mg/L的菌制剂和预处理后的功能化聚氨酯泡沫载体投入装有营养液的厌氧瓶中,充入氮气营养液中的溶解氧浓度控制在0.5-1.0mg/L。

[0041] 所述菌制剂是含假黄单胞菌属(*Pseudoxanthomonas* sp.)、动胶菌属(*Zoogloea* sp.)、脱氯单胞菌属(*Dechloromonas* sp.)、噬胞菌属(*Haliscomenobacter* sp.)、柄杆菌属(*Caulobacter* sp.)、*norank_f_Cytophagaceae* sp.和*norank_c_0M190* sp.等优势菌属的复合型微生物。

[0042] 在本发明的优选实施例中,菌制剂是一种购买于北京丰泽绿源环境技术有限公司的名为FZ-B-2的高效微生物复合制剂。将30mg/L的菌制剂和预处理后的功能化聚氨酯泡沫载体投入装有500mL营养液的厌氧瓶中,充入氮气使营养液中的溶解氧浓度控制在0.5-1.0mg/L。

[0043] 进一步优选,功能化聚氨酯载体在使用前将其浸泡在5%盐酸和5%氢氧化钠溶液中各24小时,并清洗至中性,60℃真空干燥处理后再利用。

[0044] (3) 培养生物膜:

[0045] 将厌氧瓶放置在恒温培养箱中进行培养;每间隔设定时间后更换部分营养液,营养液按照步骤(1)方式得到,同时按照步骤(2)控制溶解氧浓度;当载体上明显长有生物膜且水质稳定时,进入步骤(4);

[0046] 将厌氧瓶放置在25℃的恒温培养箱中进行培养,转速设定为90转/分钟。每24小时后缓慢倒出80%原液并补充配好的新营养液。当载体上明显长有生物膜且水质稳定时,可进行下一阶段实验研究。8天内可建立完全有效的固定化微生物体系,每24小时反硝化效率可达99%以上。

[0047] (4) 预调节废水:

[0048] 对于低浓度硝酸盐氮废水(初始 NO_3^- -N浓度低于15mg/L),按照碳氮比(COD和 NO_3^- -N浓度比)为5.0-5.8:1,加入一定量的乙酸钠,同时加入20.3mg/L的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1mg/L CaCl_2 和1mL/L的微量元素溶液,利用1mol/L盐酸和1mol/L氢氧化钠调控废水pH为7.2±0.1。

[0049] (5) 废水生物处理:

[0050] 将已调节好的低浓度硝酸盐氮废水和已驯化好生物膜的载体以25%填充率置于500mL厌氧瓶厌氧瓶中,充入氮气以维持缺氧环境(溶解氧浓度为0.5-1.0mg/L),之后将厌氧瓶放置在25℃的恒温培养箱中进行培养,转速设定为90转/分钟。

[0051] 为了使读者更好的理解本发明的技术方案,下面列举1个实例,对本发明加一进一步说明,但本领域技术人员应清楚,本发明不只限于这个实例。

[0052] 采用本发明处理某河道低污染水,具体实施方式如下:

[0053] (1) 配制硝酸盐浓度为20mg/L的驯化营养液,其中含有144.28mg/L的硝酸钾、256.25mg/L的乙酸钠、8.77mg/L的磷酸二氢钾、20.3mg/L的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1mg/L CaCl_2 和1mL/L的微量元素。用1mol/L盐酸和1mol/L氢氧化钠调控营养液pH为7.0-7.5。

[0054] (2) 将30mg/L的菌制剂FZ-B-2和预处理后的功能化聚氨酯泡沫载体投入装有500mL营养液的厌氧瓶中,充入氮气使营养液中的溶解氧浓度控制在0.5-1.0mg/L。

[0055] (3) 将厌氧瓶放置在25℃的恒温培养箱中进行培养,转速设定为90转/分钟,每24小时后缓慢倒出80%原液并补充配好的新营养液。当载体上明显长有生物膜且水质稳定时,可进行下一阶段实验研究。8天内可建立完全有效的固定化微生物体系,每24小时反硝化效率可达99%以上。

[0056] (4) 对于低浓度硝酸盐氮废水(初始 NO_3^- -N浓度低于15mg/L),按照碳氮比(COD和 NO_3^- -N浓度比)为5.4:1,加入一定量的乙酸钠,同时加入20.3mg/L的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1mg/L CaCl_2 和1mL/L的微量元素溶液,利用1mol/L盐酸和氢氧化钠调控废水pH为7.2±0.1。

[0057] (5) 将已调节好的低浓度硝酸盐氮废水和已驯化好生物膜的载体以25%填充率置

于500mL厌氧瓶中,充入氮气以维持缺氧环境(溶解氧浓度为0.5-1.0mg/L),之后将厌氧瓶放置在25℃的恒温培养箱中进行培养,转速设定为90转/分钟。

[0058] (6) 低浓度硝酸盐氮废水(初始 NO_3^- -N浓度低于15mg/L)能在5h内几乎被完全去除, NO_3^- -N浓度小于0.1mg/L,且最终无亚硝酸盐氮积累。

[0059] 最后应当说明的是:以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对其限制,尽管参照上述实施例对本发明进行了详细的说明,所属领域的普通技术人员应当理解:依然可以对本发明的具体实施方式进行修改或者等同替换,而未脱离本发明精神和范围的任何修改或者等同替换,其均应涵盖在本发明的权利要求保护范围之内。

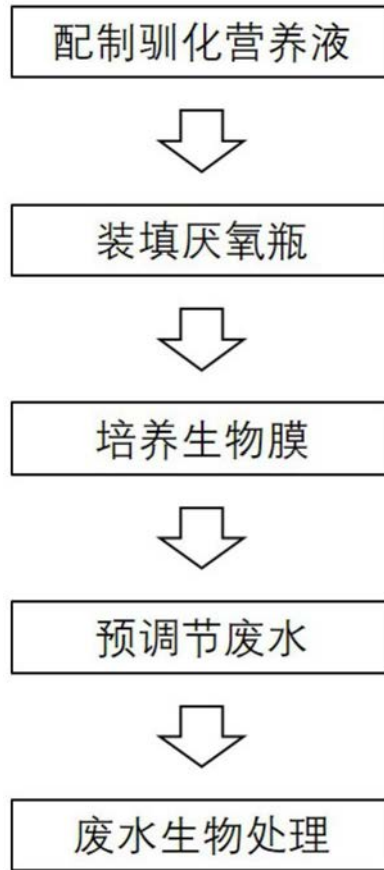


图1