

中央高校基本科研业务费资助项目(3142014017)

国家自然科学基金项目(51178301)

微滤膜组合技术 处理废水的研究

骆 欣 ○ 著

Weilimo
Zuhe Jishu

Chuli Feishui
De
Yanjiu

科研业务费资助项目(3142014017)

国家自然科学基金项目(51178301)

微滤膜组合技术 处理废水的研究

骆 欣 ○ 著

Weilümo
Zuhe Jishu

Chuli Feishui
De
Yanjiu

中国矿业大学出版社

内 容 简 介

本书共包括两部分:第一部分缺氧-好氧膜生物反应器处理高氨氮废水的研究,第二部分造粒-共沉淀微滤去除水中镉的研究。主要内容包括:缺氧-好氧 MBR 处理高氨氮废水的运行研究、短程硝化的影响因素分析、缺氧-好氧 MBR 工艺膜污染的分析、造粒共沉淀处理含镉废水的研究、造粒共沉淀-微滤处理含镉废水的运行研究、造粒共沉淀-微滤除镉机理分析、造粒共沉淀-微滤工艺膜污染的研究。

本书可供从事环境工程及相关专业的科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

微滤膜组合技术处理废水的研究/骆欣著. —徐州:中国矿业大学出版社,2019.1

ISBN 978 - 7 - 5646 - 4320 - 1

I. ①微… II. ①骆… III. ①生物膜(污水处理)—研究 IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 302098 号

书 名 微滤膜组合技术处理废水的研究

著 者 骆 欣

责任编辑 王美柱

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83884103 83885105

出版服务 (0516)83995789 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 江苏淮阴新华印刷厂

开 本 787×1092 1/16 印张 8 字数 205 千字

版次/印次 2019 年 1 月第 1 版 2019 年 1 月第 1 次印刷

定 价 30.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)



前 言

水资源是宝贵的、有限的自然资源,然而紧缺的水资源却面临着严重污染的问题。膜技术具有出水水质好、物料无相变、低能耗等优点而逐渐被应用于废水的处理。此外,微滤膜技术易于与其他水处理技术形成高效的组合工艺。基于此,本书主要围绕微滤膜组合工艺,建立缺氧-好氧 MBR 工艺和造粒共沉淀-微滤工艺,进行高氨氮废水和含锶放射性废水的处理研究。主要研究成果如下:① MBR 为世代时间长的硝化细菌提供了良好的环境,并且膜的截留使得反应器内具有较高的污泥浓度,因此缺氧-好氧 MBR 工艺对废水的浊度、有机物具有良好的去除效果,对氨氮和总氮具有良好的去除潜能。② 在缺氧-好氧 MBR 工艺的运行过程中出现了亚硝酸盐的积累现象,对影响亚硝酸盐积累的因素进行分析,对亚硝酸盐积累有贡献作用的是游离氨、溶解氧和氨氮负荷,而对其有负面影响的是亚硝氮负荷和泥龄。③ MBR 在对含氨废水的处理过程中产生了膜污染,但污染现象总体不严重,从生物学的角度分析污泥的沉降性、营养物质和微生物的生长阶段等对膜污染的影响,提出需要关注污泥中微生物的状况寻求防治膜污染的方法。④ 造粒共沉淀-微滤组合工艺以 CaCO_3 粉末制备晶种,以 Na_2CO_3 为沉淀剂,结合投加 FeCl_3 的膜分离器强化处理效果,该工艺可显著提高模拟放射性废水中锶的去除效果,形成的沉淀易于固液分离和自然排出。⑤ 提出造粒共沉淀-微滤组合工艺除锶的膜污染模型,能合理解释工艺出水锶浓度逐渐降低并趋于平稳的变化规律,膜孔的堵塞和滤饼层的形成可以进一步截留锶微晶。⑥ 采用 Phreeqc 模拟计算,并通过实验验证,分析进水锶浓度和 FeCl_3 混凝对锶去除的效果,进水锶浓度对锶的去污因数具有重要影响, FeCl_3 水解形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 矾花和 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 对锶具有一定的吸附作用。⑦ 在膜分离器中投加适量的 FeCl_3 ,可有效地减缓膜污染,使膜过滤阻力降低,对维持工艺的连续运行具有重要意义。

本书的出版得到了中央高校基本科研业务费(3142014017)、国家自然科学基金项目(51178301)的资助,在成稿过程中敖燕环、杨怡心、龙娟、夏静远、魏豪、孟旭、冯梦莹等做了大量的绘图及编辑工作,在此一并致谢。由于笔者水平所限,书中难免存在错误和不妥之处,恳请读者批评指正。

著 者

2018 年 8 月于华北科技学院

目 录

第 I 部分 缺氧-好氧膜生物反应器处理高氨氮废水的研究

第 1 章 绪论	3
1.1 氮素污染及危害	3
1.2 氮素污染的控制	4
1.3 膜生物反应器的基本概念及其发展	7
1.4 缺氧-好氧 MBR 在脱氮方面的研究	8
1.5 研究目的和内容	9
第 2 章 实验装置与分析方法	10
2.1 实验装置及运行	10
2.2 主要分析项目及其测定方法	12
第 3 章 实验运行结果与分析	14
3.1 实验运行概述	14
3.2 实验参数的监测	14
3.3 浊度的去除	16
3.4 有机物的去除	17
3.5 单独好氧 MBR 阶段氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)的去除	18
3.6 缺氧-好氧 MBR 的组合工艺对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除	19
3.7 总氮(TN)的去除情况	21
3.8 评价缺氧-好氧 MBR 工艺性能	23
第 4 章 关于短程硝化的讨论	25
4.1 短程硝化现象	25
4.2 温度因素	25
4.3 pH	26
4.4 溶解氧	26
4.5 游离氨	27
4.6 氨氮负荷和亚硝氮负荷	29
4.7 本章小结	30
第 5 章 膜污染的相关分析	31
5.1 膜通量的变化	31

5.2 膜比通量的变化	31
5.3 运行操作条件	32
5.4 活性污泥混合液的性质	33
5.5 本章小结	35

第Ⅱ部分 造粒-共沉淀微滤去除水中锶的研究

第6章 绪论	39
6.1 放射性锶的来源及危害	39
6.2 水中放射性锶的处理现状	40
6.3 共沉淀在水处理中的应用和研究	44
6.4 造粒的概念及在水处理中的应用	48
6.5 研究背景和内容	51
第7章 实验装置与分析方法	52
7.1 造粒共沉淀除锶的实验装置及主要参数	52
7.2 造粒共沉淀-微滤小试实验装置及主要参数	54
7.3 主要分析项目和测试方法	58
第8章 造粒共沉淀除锶的实验研究	61
8.1 造粒法除锶的理论分析	61
8.2 实验方法和主要参数	62
8.3 实验结果与分析	63
8.4 本章小结	74
第9章 造粒共沉淀-微滤除锶的小试实验研究	76
9.1 实验方法和实验水质	76
9.2 实验结果与分析	77
9.3 本章小结	84
第10章 造粒共沉淀-微滤除锶机理研究	86
10.1 实验水质和运行参数	86
10.2 实验结果与分析	87
10.3 本章小结	93
第11章 氯化铁对造粒共沉淀-微滤除锶的影响研究	94
11.1 膜污染与氯化铁混凝	94
11.2 实验水质和运行参数	98
11.3 实验结果与分析	98
11.4 本章小结	110

参考文献	111
------	-----

第 I 部分 缺氧-好氧膜生物 反应器处理高氨氮废水的研究

第1章 绪 论

1.1 氮素污染及危害

在有人类活动的区域,氮素循环受到严重干扰。例如,① 含氮矿物和燃料的开采、加工和利用,不但将地壳深层的氮素带至生物圈,提高了生物圈的氮素总量,也改变了相应区域的氮素组成;② 工业和农业固氮将大量氮气转化为氨,加速了生物圈的固氮进程,对相应区域的氮素平衡产生了巨大的冲击;③ 人类居住渐趋集中,氮素也随日用品和食品向居住地迁移,致使局部区域的氮素输入量大大高于输出量。这些人类活动的干扰可引起氮素循环失衡,导致中间产物积累,造成氮素污染。

下面从几个方面来简述氮素污染所带来的危害^[1]。

(1) 刺激地表水中植物和藻类的过度生长

植物和藻类的生长离不开营养物质。在自然水体中,它们的生长通常受氮和磷的限制。氮素随污水持续进入水体,可引起水体富营养化,造成水生植物和藻类过度生长,并由此衍生出一系列不良的后果。① 水生植物和藻类大量繁殖,覆盖水面,影响景观。② 藻类密度过高,阻塞鱼鳃和贝类水孔,影响呼吸作用。③ 藻类产生毒素,如 *Cyaulax catenella* 产生石房蛤毒素(剧烈的神经毒素),可引起鱼、贝中毒。④ 藻类产生气味物质,使水体散发异常气味。⑤ 如果以富营养化水体为水源,藻体可堵塞滤池而影响水厂生产;所含的毒素和气味物质则影响饮用水的质量。

(2) 通过硝化作用引起水体缺氧

氨是硝化细菌的能源,硝化作用会消耗大量氧气。由于氨氮的理论需氧量为 $4.6 \text{ mg/mg}(\text{O}_2/\text{NH}_4^+)$,在二级处理出水中,氨需氧量占总需氧量的比例可高达 71.3%,这对水体质量的改善以及鱼类的生存十分不利。

(3) 氨对水体生物产生毒害

氨是鱼类和其他水生动物的毒性物质。在水中,氨以离子和分子的形态存在,引起毒害作用的主要是 NH_3 ,而 pH 和温度会影响氨的分配。由于鱼类对游离氨非常敏感,即使水体中游离氨的含量很低,也会影响鱼鳃中氧的传递。对大部分鱼类而言,水体中游离氨对鱼的致死量为 1 mg/L 。

(4) 硝酸盐影响人类健康

硝酸盐和亚硝酸盐之所以受到公共卫生部门的高度关注,是因为它们能诱发高铁血红蛋白血症和胃癌。

高铁血红蛋白血症主要发生于婴儿人群中,患者皮肤呈淡蓝色,因此被称为“蓝儿”症。婴儿吸入含有硝酸盐的饮品后,会在胃和唾液中还原成亚硝酸盐,并与血红蛋白反应生成高

铁血血红蛋白。

由于正常血红蛋白具有输氧能力,而高铁血红蛋白没有输氧能力,当后者在血液中的含量超过 70% 时,就会导致婴儿窒息,皮肤变成淡蓝色。1945~1975 年,美国和欧洲记录了 2 000 例高铁血红蛋白血症,死亡率达 7%~8%,甚至更高。鉴于此,美国的饮用水标准规定,硝酸盐含量必须低于 10 mg/L。

硝酸盐诱发胃癌主要是亚硝基化合物所致。硝酸盐还原产生亚硝酸盐,后者可与胺或酰胺反应生成亚硝胺或亚硝酰胺,两者都有致癌作用。流行病学研究表明,硝酸盐摄入量大的群体,胃癌发生率也高。

1.2 氮素污染的控制

因为氮素污染的种种危害,氮素污染控制得到了社会各界的重视。在废水脱氮技术的研究、开发和应用中,涌现了一大批行之有效的处理工艺,构成了废水脱氮处理的技术体系。这些脱氮技术可区分为物化法和生物法两大类^[1]。

1.2.1 物化法

物化法主要有空气吹脱法、选择性离子交换法、折点氯化法、磷酸氨镁沉淀法等。

(1) 空气吹脱法

污水中的氨氮,大多以铵离子(NH_4^+)和游离氨(NH_3)形式存在,并在水中保持如下平衡关系:



这个平衡受 pH 和温度的影响。在 25℃ 和 pH 为 7 的条件下, NH_3 所占的比例为 0.6%;温度不变,pH 提升到 11 时, NH_3 所占的比例增大到 98.2%。提升温度, NH_3 所占的比例也随之提高。

空气吹脱法除氨氮工艺流程:先将废水 pH 调节到 10.5~11.5;然后把废水泵引至吹脱塔内,通风吹脱废水中的氨;氨可用硫酸回收。一般采用 NaOH 或 CaO 调节废水 pH,采用冷却塔作为吹脱装置。在 pH 为 9.0、气水比 3 590 m^3/m^3 的条件下,生活污水的氨吹脱率可达 90% 以上。

这种方法的主要问题是:① 冬季(低温)氨吹脱效率不高;② 若以石灰调节 pH,易在吹脱塔内形成水垢;③ 逸出的氨会污染空气。

(2) 选择性离子交换法

斜发沸石是一种天然的氨离子交换材料,它对氨离子的选择性高于钙、镁和钠等离子。

在选择性离子交换法中,废水被泵入装有沸石的离子交换柱,利用柱内沸石对氨离子的选择性吸附作用,去除废水中的氨氮。

沸石对氨氮具有一定的交换容量,当交换容量饱和时,可使用再生剂再生。常用的再生剂是 NaCl(中性再生)、(NaOH)和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (碱性再生)。

在进行离子交换处理前,必须将废水过滤以免交换柱堵塞。选择性离子交换法对氨氮的去除率可达 90%~97%,但对硝氮、亚硝氮以及有机氮没有去除能力。

(3) 折点氯化法

折点氯化法是向废水中投加足量氯气,使氨氧化成氮气的废水脱氮技术。折点氯化法

涉及的化学反应为:



在折点氯化法中,余氯浓度和残留氨氮浓度与氯气、氨氮质量之比有关。氯气与氨氮之比为(0~5):1,主要产物是氯氨;当氯气、氨氮质量之比为5:1时,余氯达到峰值。氯气、氨氮质量之比为(5~7.6):1,主要产物是二氯氨;当氯气、氨氮质量之比为7.6:1(即折点)时,余氯浓度和残留氨氮浓度都降至最低。氯气、氨氮质量之比大于7.6:1,反应产生三氯氨,余氯回升。因此,在折点氯化法中,最佳理论投氯量与氨氮的质量之比为7.6:1,但为了保证反应完成,实际投氯量往往超过理论值,通常为(8:1)~(10:1)。

折点氯化的反应速率很快,在 pH 为 6.0~7.0 的条件下,不到 15 s 即可完成反应。由于反应完成后存在余氯,通常投加 SO_2 脱氯。

(4) 磷酸氨镁沉淀法

磷酸氨镁沉淀法是向废水中投加磷酸盐和氧化镁,使氨形成 MgNH_4PO_4 沉淀而被去除的废水脱氮技术。形成磷酸氨镁的化学反应为:



磷酸氨镁(MAP)为碱式盐,在酸性条件下易溶解,沉淀反应最好在较高的 pH 下进行。但若 pH 超过 9.5,产生的 MAP 会释放出刺鼻的氨味。在氨沉淀中,理想的投加比例是 $\text{Mg}:\text{P}:\text{N}=1:3:1$ 。

1.2.2 生物法

1.2.2.1 传统的生物脱氮技术

传统观点认为^[2],生物脱氮途径一般包括硝化和反硝化两个阶段,硝化和反硝化反应分别由硝化菌和反硝化菌作用完成,由于两菌对环境条件的要求不同,这两个过程不能同时发生,而只能序列式进行,即硝化反应发生在好氧条件下,反硝化反应发生在缺氧或厌氧条件下,因此,由此发展而来的生物脱氮工艺是将缺氧区与好氧区分开的分级硝化反硝化工艺,或在两个分离的反应器中进行,或在时间上造成交替缺氧和好氧环境的同一个反应器中进行,以便硝化与反硝化能够顺利进行。

1932 年 Wuhrmann 利用内源反硝化建立了后置反硝化工艺,1962 年 Ludzack 和 Wttinger 提出了前置反硝化工艺,1973 年 Barnard 结合前两种工艺提出了 A/O 工艺,后来又出现了各种改进工艺如 Bardenpho、Phordeox(A^2/O)、UCT 工艺等。这些都是典型的分容器分级硝化反硝化工艺。1969 年美国欧文教授等人提出 SBR 技术,开始了单容器分级硝化反硝化工艺的研究。

1.2.2.2 生物脱氮新工艺

近些年来,在氮素污染日趋严重以及治污费用不堪重负的双重压力下,许多国家加大了对生物脱氮的研究力度。并且随着生物学机理的深入揭示和相关学科的发展和渗透,生物脱氮技术得以不断的革新和应用。

(1) 短程硝化-反硝化

短程硝化-反硝化是将硝化控制在形成亚硝酸盐阶段,阻止亚硝酸盐的进一步氧化,然后直接进行反硝化。

早在 1975 年 Voet 就发现在硝化过程中 HNO_2 积累的现象并首次提出了短程硝化-反

硝化生物脱氮。近年来,高氨低碳源废水处理过程中所反映的一系列问题和短程生物脱氮的提出,又促使人们重新审视传统生物脱氮的过程,并围绕短程生物脱氮的可行性进行了大量实验研究和工程实践^[3]。

这种工艺的优点是:硝化阶段减少了 25% 的需氧量;反硝化阶段减少了 40% 左右的有机碳源;反应时间缩短,反应效率提高;反应器容积减少了 30%~40%^[2]。因此,这一方法受到人们的关注。如何持久稳定地维持较高浓度的 NO_2^- 的积累及影响 NO_2^- 积累的因素便成为研究的热点。

(2) 好氧反硝化^[4]

20 世纪 80 年代后期以来,在生物脱氮生物学方面有了很大进展。人们曾多次观察到在没有明显缺氧段的活性污泥法中存在脱氮现象,发现了好氧反硝化菌,这些好氧反硝化菌同时也是异养硝化菌。这样,这类细菌就可将氨在好氧条件下直接转化成气态产物。

Muller 等人证明了好氧反硝化是与硝化相伴发生的。好氧反硝化速率与氨消耗速率基本处于同一数量级,这使好氧反硝化更具实际的工程意义,这将在节省能源消耗的情况下,使污水脱氮处理的效率大大提高。

(3) 同时硝化/反硝化

当好氧环境与缺氧环境在一个反应器中同时存在,硝化和反硝化在同一个反应器中同时进行,称为同时硝化/反硝化(SND)。同时硝化/反硝化不仅可以发生在生物膜反应器中,也可以发生在活性污泥系统中。

目前对 SND 现象的机理还没有一致的解释,一般认为是如下 3 个^[4]:由于充氧装置和反应器构造原因,造成生物反应器形态不均,在反应器内形成缺氧/厌氧段,此种情况称为宏观环境;缺氧/厌氧段可在活性污泥菌胶团或生物膜内形成,即微环境;许多新的氮生物化学菌族被鉴定出来,其中包括部分菌种以组团形式对 SND 起作用,包括起反硝化作用的自养硝化菌和起硝化作用的异养菌。

该工艺相对于传统脱氮工艺具有以下优势:节省反应器体积,缩短反应时间,平衡反应条件。其为今后简化生物脱氮技术并降低投资提供了可能性。目前对 SND 生物脱氮技术的研究主要集中在生物膜反应器、氧化沟、SBR 等反应器系统^[2]。

(4) 厌氧氨氧化

厌氧氨氧化(Anammox)是指在厌氧条件下,微生物直接以 NH_4^+ 为电子供体,以 NO_3^- 或 NO_2^- 为受体,将 NO_3^- 或 NO_2^- 转变成 N_2 的生物转化氧化过程^[2]。

早在 1977 年,奥地利理论化学家 Broda 大胆预言了厌氧氨氧化和厌氧氨氧化菌的存在。十多年后,Mulder 等人在生物脱氮流化床反应器内发现了厌氧氨氧化反应^[1]。经过长期努力,在 1997 年 Strous 等研究了 Anammox 污泥的特性,结果表明氨氮和硝态氮的去除率分别高达 82% 和 99%。

厌氧氨氧化微生物在生理学方面与好氧硝化微生物是相似的,都是专属微生物,厌氧氨氧化菌没有好氧活动^[4]。厌氧氨氧化最大比基质转化率低,使得厌氧氨氧化要求较长的反应停留时间^[4]。厌氧氨氧化由于是在厌氧条件下直接利用 NH_4^+ 为电子供体,无须供氧、无须外加有机碳源维持反硝化、无须额外投加酸碱中和试剂,故降低了能耗,节约了运行费用^[2]。但此种方法要投入实际应用面临菌种产量少、污泥驯化时间长、接种可用污泥少的困难^[5]。

1.3 膜生物反应器的基本概念及其发展

水环境质量的严重恶化和经济的高速发展,迫切要求适合时代发展的污水资源化技术,以缓解水资源的短缺状况。因此,近年来各种新型、改良型的高效废水处理技术应运而生,其中的膜分离技术,特别是膜生物反应器组合工艺在废水处理中的应用格外引人注目。膜生物反应器(MBR)是膜技术和污水生物处理技术有机结合产生的废水处理新工艺,其产生和发展是这两类知识应用和发展的必然结果。膜技术和生物处理技术的学科交叉、结合,开辟了污水处理技术研究和应用的新领域。

1.3.1 膜生物反应器用于污水处理的早期进展

膜与生物处理工艺结合的膜生物反应器研究迄今已逾 40 年了,MBR 的商业应用也有 30 年的历史了^[6]。

1969 年,美国的 Smith 首次报道了美国的 Dorr-Oliver 公司把活性污泥法和超滤工艺结合处理城市污水的方法。该工艺最引人瞩目的是用膜分离技术取代常规的活性污泥二沉池来作为处理单元中富集生物的手段,而不是采用常规的回流循环来增加曝气池中微生物的浓度。另一个早期报道是 Hardt 等,在 1970 年用一个 10 L 的好氧生物反应器处理合成废水,流程中用一个死端超滤膜来实现泥水分离。Dorr-Oliver 公司在 60 年代还开发了另一种膜处理工艺 MST。在该系统中,污水进入悬浮生长的生物反应器中,并通过超滤膜组件的抽吸作用连续出水。尽管这些工艺取得了良好的出水水质,但由于当时膜技术发展相对落后,膜材料种类少,价格昂贵,使用寿命短,限制了该工艺的长期稳定运行,污水膜生物反应器仍然处于初级研究阶段。

1970 年,美国的 Dorr-Oliver 公司和日本的 Sanki Engineering 有限责任公司达成协议,使得该工艺首次进入日本市场。80 年代以后,随着膜制造技术的发展、膜分离工艺的完善、膜清洗方法的改进和污水厂出水水质要求的提高,MBR 开始在污水处理行业得到应用。1989 年,日本政府联合许多大公司共同投资进行了为期 6 年的 90 年代水复兴计划科研项目,特别是开发一种膜技术与生物反应器相结合来处理工业和城市污水,适于污水回用的工艺。Kubota 作为其中的公司之一,研制了平板式浸没 MBR。到 1993 年,已经报道有 39 套外置式 MBR 系统用于日本的卫生和工业领域。今天,日本已经有不少公司提供成套产品,应用于家庭污水处理和回用以及废水中 COD 较高的工业领域。

20 世纪 70 年代早期,美国密歇根州的 Thetford 系统公司推出了自己的外置式膜分离系统 Cycle-Let 工艺,用于家庭污水的处理。该系统采用两级污泥好氧-缺氧流程,外置管式超滤膜来处理污水。1982 年,Dorr-Oliver 公司应用膜厌氧反应器系统(MARS)来处理高浓度食品废水,该工艺采用外部循环超滤膜。与此同时,英国采用超滤膜和微滤膜研制了两套污水处理系统,其概念在南非得以进一步发展而形成厌氧消化超滤工艺。在 80 年代末和 90 年代初,Zenon 环境公司继续了美国的 Dorr-Oliver 公司早期在工业污水处理领域的研究工作,研制成功 ZenonGem、PermFalowZ-8、ZeeWeed 等一系列工艺,大大推动了 MBR 技术的市场化进程。

在 MBR 的发展期间,其含义也得到拓展。Keith Brindle 等将两种通过膜来优化生物反应器的工艺也纳入 MBR 的范畴:即无泡曝气 MBR 和萃取 MBR。

1.3.2 膜生物反应器应用于污水处理的现状和发展趋势

好氧 MBR 工艺的实际商业应用最早出现在 20 世纪 70 年代末期的北美,紧接着出现在 80 年代的日本。同期,厌氧 MBR 工艺在南非进入了工业污水处理市场。而在欧洲,好氧 MBR 工艺直到 80 年代中期才第一次出现。

目前在世界范围内,实际运行的 MBR 系统已经超过 500 套,同时许多工程正在计划或者建设中^[7]。MBR 在日本的商业应用发展很快,世界上约有 66% 的工程在日本。其余的 MBR 工程主要在北美和欧洲。这些工程中 98% 以上是膜分离工艺与好氧生物反应器而非厌氧生物反应器相结合。约 55% 是膜浸没于生物反应器中,其余则是膜组件置于生物反应器之外。

膜生物反应器技术在污水处理领域越来越受到广泛的重视,今后 MBR 应用可能获得迅速发展的重点领域和方向如下^[6]。

(1) 现有的城市污水处理厂的更新升级。特别是出水水质难以达标或处理流量剧增而占地面积无法扩大的情况。

(2) 应用于无排水管网系统的地区,如小居民区、度假村、旅游风景区等。

(3) 应用于有污水回用需求的地区或场所,充分发挥膜生物反应器占地面积小、设备紧凑、自动控制、灵活方便的特点。

(4) 应用于高浓度、有毒、难降解工业污水的处理。这类污水采用常规活性污泥法处理,其出水水质难以达到排放标准的要求。而 MBR 在技术上的优势,决定它可以对上述污水进行有效的处理,并且出水可以回用。

(5) 垃圾填埋渗滤液的处理及回用。

(6) 在小规模的污水处理厂的应用。

1.4 缺氧-好氧 MBR 在脱氮方面的研究

常规的生物脱氮工艺为保持构筑物中有足够的硝化细菌维持硝化反应,需要维持很长的污泥龄,相应地增加了构筑物的池容,但是,絮凝性较差的硝化菌被带入二沉池中会随出水带出,减少了硝化菌的数量,同时影响出水水质。

相对于传统脱氮工艺而言,MBR 脱氮工艺是近年开始研究与发展的。MBR 可以通过膜的截留作用,使硝化菌长期停留在好氧池内,在不增加池容的前提下相应延长了污泥龄,满足了硝化菌的生长,减少了硝化菌的流失。同时,由于膜的截留使得污泥浓度显著提高,硝化菌、反硝化菌数量都增加,这将有利的系统的硝化速率和反硝化速率的提高。MBR 的这些特点为脱氮领域提供了有力的支持,也开启了脱氮领域的新的探索方向。

缺氧-好氧 MBR 是将传统的 A/O 工艺与 MBR 相结合,其不仅具备了截留硝化细菌、增加污泥浓度的优点,而且为好氧菌和反硝化菌创造了相对独立的生存环境。此外,该工艺的占地面积小、工艺简单、管理方便,因而具有良好的发展前景。

已有诸多关于此工艺除氮的报道,但多数是应用于生活污水方面。比如,法国 Anjou 研究中心^[8],采用 A/O 阶段 MBR 脱氮系统进行了生活污水的脱氮研究,结果表明在 MLSS 大于 15 g/L,整个系统 TN 去除率在 75% 以上,出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度低于 1 mg/L。此外有报

道表明^[6],当回流比是 400%,进水 TN 为 26~42 mg/L,此工艺对 TN 的去除率可以接近 80%。

MBR 所具有的优势对处理高氨氮废水更具有吸引力。李红岩等^[9]利用一体化 MBR 进行了高浓度氨氮废水硝化特性研究。研究结果表明,当原水氨氮浓度为 2 000 mg/L,进水氨氮容积负荷为 2.0 kg/(m³·d)时,氨氮的去除率可达 99%以上。刘静文、杨睿^[10]也采用 MBR 处理高氨氮废水,进水氨氮浓度为 244~440 mg/L,出水氨氮平均浓度低于 3 mg/L。这些报道都表明了 好氧 MBR 具有很好的硝化性能。

1.5 研究目的和内容

工业的发展,尤其是化工及石化行业的发展,带来了水环境污染,含氨废水对水体的污染就是其中之一。当大量含氨废水排入自然水体中,会消耗水中溶氧,造成藻类和水生植物的大量生长,严重破坏生态平衡,并能经食物链影响人类的健康。因此,开展对含氨废水的处理研究是非常重要的。

本研究是继前两阶段实验而进行的。第一阶段是膜生物反应器去除高氨氮废水的硝化实验,实验表明膜生物反应器具有良好的硝化性能。第二阶段是在第一阶段基础上加入了反硝化,没有外加碳源,并且在运行过程中观察到了亚硝酸盐的积累现象。

本研究的目的是考察缺氧-好氧 MBR 处理高氨氮废水的效果以及运行中需要控制和调配的因素,并且研究亚硝酸盐积累的影响因素。

依据上述目的,本书的主要研究内容如下:连续监测高氨氮废水的浊度、COD_{Cr}、NH₃-N、TN 的去除情况,并且监测温度、pH、DO、MLSS 等的变化情况,分析影响去除效果的因素;根据运行情况,调整参数控制;监测反应器中 NO_x⁻-N 浓度的变化,分析亚硝酸盐积累的原因;定期观察膜生物反应器中的生物相,作为工艺运行状况的辅助参考。

第2章 实验装置与分析方法

2.1 实验装置及运行

2.1.1 实验装置

本实验采用前置缺氧-好氧膜生物反应器组合工艺,其装置图如图 2-1 所示。

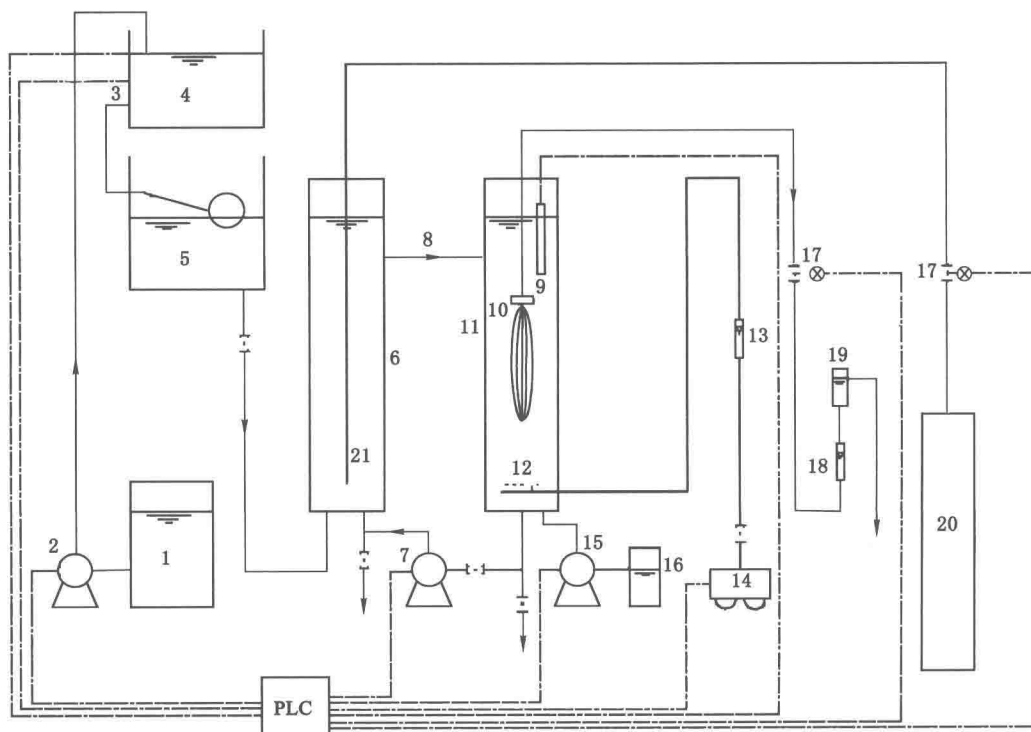


图 2-1 A/O-MBR 的实验装置图

- 1——储水箱;2——提升水泵;3——液位控制计;4——高位水箱;5——恒位水箱;
6——缺氧反应器;7——回流泵;8——连通管;9——在线酸度计;10——膜组件;
11——好氧反应器;12——穿孔曝气管;13——空气流量计;14——鼓风机;
15——加碱泵;16——碱液池;17——电磁阀;18——出水流量计;
19——恒位水槽;20——氮气瓶;21——气体搅拌器

2.1.2 实验装置设备及材料

- (1) 储水箱: $V=160\text{ L}$,储存人工配制的进水。
- (2) 高位水箱: $V=6\text{ L}$,向反应器供水。
- (3) 恒位水箱:作为反应器的水位控制箱,利用浮球阀控制水位。
- (4) 缺氧反应器:实验前期 $\phi\times H=0.1\text{ m}\times 0.98\text{ m}$, $V=7.7\text{ L}$;实验后期 $\phi\times H=0.1\text{ m}\times 1.3\text{ m}$, $V=10.2\text{ L}$;材料为有机玻璃;底部设有进水口、回流液入口和排泥管,并装有穿孔管吹入氮气。
- (5) 好氧膜生物反应器: $\phi\times H=0.185\text{ m}\times 0.98\text{ m}$, $V=26.33\text{ L}$;材料为有机玻璃;反应器中装有 pH 在线装置,底部设有穿孔曝气管、排泥管和回流管,上部设有与缺氧相连通的短管。
- (6) 中空纤维膜组件:天津工业大学膜天膜工程技术公司提供的聚偏氟乙烯(PVDF)材质的中空纤维膜,平均膜孔径为 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 。
- (7) 出水电位槽:位差式出水系统的出水水位控制。
- (8) 碱液池: $V=25\text{ L}$,所配制的 Na_2CO_3 浓度为 60 g/L 。
- (9) 计量系统:包括空气流量计和液体流量计,分别监测和控制曝气和出水情况。
- (10) 自动控制系统:有中间继电器、时间继电器、超高水位报警装置和在线酸度计等,来控制反应器定时间歇出水、进水以及碱液的添加。
- (11) 其他设备:见表 2-1。

表 2-1 设备一览表

名 称	型 号	生产厂家
出水流量计	LZB 玻璃转子流量计	天津自动化仪器十四厂
出水电磁阀	TDF-DZY 低中压电磁阀	天津电磁阀厂
气体流量计	LZB 玻璃转子流量计	天津自动化仪器十四厂
鼓风机	海利鼓风机 ACO-388D	广东海利集团有限公司
提升水泵	UPS15-60	格兰富氏进水泵
回流泵	HL-5 恒流泵	上海青浦沪西仪器厂
减压阀	3970G1/4	宁波奉灵气动成套公司
加碱泵	Iwaki Metering Pump	IWAKI CO., LTD

2.1.3 实验操作程序

实验进水采用人工配制方法,即初期生活污水加入硫酸铵,后期又加入甲醇配制而成,贮存在储水箱中。

储水箱中的污水由提升泵提升注入高位水箱中。恒位水箱的水位由浮球阀控制,在浮球阀的控制下,污水由高位水箱流入恒位水箱,再由恒位水箱流进缺氧反应器中。而后流经连通管进入好氧膜生物反应器,在膜内外的压差作用下(该压差由好氧 MBR 水位和出水电位槽的水位位差决定),反应器内混合液经膜过滤后,由出水管路经出水电位槽导出。间歇出水由 PLC 自动控制系统控制。