

Moshengwu Fanyingqi Tuodan Chulin Xinjishu

膜生物反应器 脱氮除磷新技术

● 杨继贤 张传义 著

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

X703.1
Y-436

膜生物反应器脱氮除磷新技术

杨继贤 张传义 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

由于水体中氮、磷含量超标导致水体富营养化是一个全球性的环境问题,为降低氮磷对水体环境造成的危害,许多国家和地区立法对氮磷制定更加严格的排放标准,污水脱氮除磷新技术的研究与开发是当前水处理领域的热点,近年来将膜技术与传统工艺结合进行脱氮除磷新技术的研发受到国内外诸多学者的高度关注。本书主要论述了膜一序批式生物反应器工艺和厌氧—多级好氧/缺氧—膜生物反应器脱氮除磷新技术的运行性能及膜污染控制,结合作者近几年的科研成果,力求使本书内容能够反映膜生物反应器脱氮除磷领域的最新研究成果。

本书可供从事水与废水处理专业的科研人员、工程技术人员、管理人员以及环境工程相关专业的师生阅读或参考。

图书在版编目(CIP)数据

膜生物反应器脱氮除磷新技术/杨继贤,张传义著.

徐州:中国矿业大学出版社,2009.8

ISBN 978 - 7 - 5646 - 0420 - 2

I. 膜… II. ①杨…②张… III. 生物膜(污水处理)—
反应器 IV. X703.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 137628 号

书 名 膜生物反应器脱氮除磷新技术

著 者 杨继贤 张传义

责任编辑 周 红 褚建萍

责任校对 孙 景

出版发行 中国矿业大学出版社

(江苏省徐州市中国矿业大学内 邮政编码 221008)

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

排 版 中国矿业大学出版社排版中心

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

经 销 新华书店

开 本 787×1092 1/16 印张 7.5 字数 230 千字

版次印次 2009 年 8 月第 1 版 2009 年 8 月第 1 次印刷

定 价 28.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前言

水体富营养化是一个全球性的环境问题,它是由于水体中氮、磷含量超标导致藻类过度繁殖引起的。近年来我国三大湖泊(太湖、巢湖、滇池)频繁爆发水体富营养化现象,严重影响水体功能的发挥,尤其是2007年4月太湖水体出现严重的水体富营养化现象,直接影响到居民用水的安全和健康。为了进一步降低氮、磷对环境造成的危害,许多国家和地区立法对氮、磷制定新的排放标准。目前国内建成的大部分二级污水处理厂均有不符合新标准排放要求的问题,一些老污水处理厂面临着严峻的改造任务。为防治水体富营养化的危害,不仅需要制定更加严格的城市污水氮、磷排放标准,更重要的是进一步提高城市污水(尤其是低碳源)的脱氮除磷效果,而常规脱氮除磷工艺对氮磷去除效果难以保证。因此研究和开发经济高效的污水脱氮除磷新技术具有重要的实践意义。

在污水脱氮除磷方面,目前常用的生物脱氮除磷工艺(如 A^2/O 、SBR、UCT、改良 A^2/O 等)具有较好的脱氮除磷效果,由于受到二次沉淀池沉淀效果的制约,导致出水水质下降。膜生物反应器(以膜分离取代传统工艺中生物反应池和二次沉淀池)和传统污水生物处理技术相比,具有流程简单、占地面积小;固液分离效率高、出水水质好;运行稳定可靠、操作简便等优点。近年来,将膜与传统生物脱氮除磷工艺相结合的膜生物反应器脱氮除磷技术日益成为水处理领域的研究热点。

本书主要论述了膜一序批式生物反应器工艺和厌氧—多级好氧/缺氧—膜生物反应器工艺的脱氮除磷性能及其膜污染特征。作者结合近几年课题组承担的科研课题,力求使本书内容能够反映膜生物反应器脱氮除磷领域的最新研究成果。全书内容分为5章,第1章分析了污水脱氮除磷的必要性、生物脱氮除磷原理及工艺,论述了膜生物反应器技术及其脱氮除磷的工艺的研究进展;第2章主要论述了膜一序批式生物反应器的不同运行方式、多级曝气强化脱氮与低碳高磷污水强化除磷性能;第3章主要论述了厌氧—多级好氧/缺氧—膜生物反应器工艺不同进水方式(单点进水、分点进水)的脱氮除磷性能及其影响因素;第4章主要论述了膜污染形成机理及其控制的研究;第5章为结论和展望。本书主要由杨继贤和张传义合著,杨继贤撰写第1、4章;张传义、袁丽梅共同撰写第2、5章,杨继贤、张传义撰写第3章,全书由杨继贤、张传义审定。

本书主要凝结了兖矿集团、中国矿业大学、东华大学等多家单位近年来承担多项科研课题的研究成果,同时参考了国内外一些同仁的学术成果,在此向课题组所有成员和被引论文作者表示衷心的感谢。

鉴于作者水平有限,尽管对书稿内容斟酌再三,疏漏和谬误之处在所难免,敬请读者批评指正。

著者

2009年2月

目 录

1 绪论	1
1.1 污水脱氮除磷的必要性	1
1.2 生物脱氮除磷机理	2
1.3 生物脱氮除磷工艺	4
1.4 生物脱氮除磷技术的研究进展	8
1.5 膜生物反应器技术	12
2 膜—序批式生物反应器工艺	17
2.1 MSBR 脱氮除磷比较研究	17
2.2 序批式厌氧—交替好氧/缺氧—MBR 脱氮除磷试验研究	29
2.3 膜—序批式生物反应器强化除磷性能研究	44
3 厌氧—多级好氧/缺氧—膜生物反应器工艺	53
3.1 厌氧—多级好氧/缺氧—膜生物反应器工艺的设计及技术特征	53
3.2 单点进水厌氧—多级好氧/缺氧—膜生物反应器工艺的运行特性	58
3.3 多点进水厌氧—多级 A/O—膜组合工艺的运行特性	65
4 膜污染形成机理与控制	93
4.1 试验材料与方法	93
4.2 长期运行中的膜污染特性	95
4.3 膜污染控制措施的综合评价	99
5 结论	106
5.1 膜—序批式生物反应器工艺	106
5.2 厌氧—多级好氧/缺氧—膜生物反应器工艺	107
5.3 展望	108
参考文献	110

1 绪 论

1.1 污水脱氮除磷的必要性

随着工农业生产的发展和人口的增加,由氮、磷引起的水体污染日益加剧,给水体生态系统和人体健康造成了极大危害。污水脱氮除磷工作到了不容忽视的地步。

1.1.1 水体中的氮、磷的来源及危害

进入水体的氮、磷营养来源是多方面的,其中人类活动是水环境中氮、磷的重要来源。水体中的氮、磷主要来源于以下几个方面:

(1) 农业面源污染。农业面源污染主要是农业施肥经流失造成的,其中最主要的因素是大量施用化学肥料造成的。

(2) 城市雨水径流污染。城市雨水径流污染包括合流制排水系统中因暴雨期间污水溢流造成的污染,以及分流制排水系统中初雨径流造成的污染。

(3) 气载污染物污染。气载污染物主要来源于工业废气、烟尘排放后通过降雨或降尘途径进入水体。农业系统中因施肥造成的氨氮溢出也是气载污染物的一个重要来源。

(4) 水土流失及水产养殖原因造成的污染。水土流失使大量氮、磷等营养物质进入水体,在污染水体的同时造成水体淤积,加快水体恶化。湖泊水库养鱼过程中的残饵及鱼类排泄物是氮、磷污染的另一来源,水产养殖业的氮、磷污染主要受养殖鱼种、养殖密度、饵料种类投量不同等影响而有所区别。

(5) 点源污染。各种污水直接排放或经二级处理后的尾水排放是主要的氮、磷点污染源。常规污水经二级生化处理后,氮的去除率仅为 20%~30%,磷的去除率仅为 10%~30%。研究表明,湖泊、水库中氮的 80%来自于污水排放。环境接纳水体中磷的污染主要来源于有机磷生产工业废水和大量使用合成洗涤剂的城市污水。在生活污水中,磷主要来源于人类的排泄物及食物残渣,约占总磷量的 50%,剩下的 50%通常以磷酸盐为清洁物质的洗涤剂所提供。

(6) 底泥中氮、磷的溶出。底泥及沉积物含有一定量的氮、磷物质,可以通过溶解进入水体,形成氮、磷的二次污染。

大量的氮、磷化合物进入水体中将恶化水体质量,影响渔业发展和危害人体健康。氮、磷对接纳水体的主要危害表现在以下几个方面:

(1) 过量的氮、磷加速水体的“富营养化”进程。水体富营养化的危害主要表现为:促使水体中藻类等浮游生物大量繁殖,使水中溶解氧锐减,危及鱼类生命,影响渔业的发展,降低水体经济价值;水流变缓,长期下去,可使河、湖变浅,最终成为沼泽地,破坏水体生态环境;水体富营养化影响水上运动;影响供水水质,增加制水成本;由于藻类的代谢,使水具有色和气味,影响水体的美学价值等。

(2) 氨氮要消耗水体的溶解氧。氨氮随污水排入水体后,可在硝化细菌作用下被氧化为硝酸盐。氧化每毫克的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 要消耗水体的溶解氧 4.57 mg。这对水体质量的改善以及鱼类的生存都是十分不利的。

(3) 氨氮的存在会影响氯消毒的效果。氨氮会与氯作用生成氯胺,明显降低氯的消毒效率,大大增加氯的消耗量。同时,氯胺还会继续被氧化生成氮气,进一步降低了消毒效果。此外,氯胺的气味难闻,而且还是一种致癌物质,对人类的健康存在着潜在的危害。

(4) 氮化合物对人和生物有毒害作用。硝酸盐和亚硝酸盐有可能转化为亚硝胺,而亚硝胺是一种致癌、致变和致畸物质,严重威胁人体健康。氨氮会影响鱼鳃中氧的传递,浓度较高时甚至使鱼类死亡。对大部分鱼类而言,水体中游离氨的致死浓度为 1 mg/L。

1.1.2 废水氮、磷处理的意义

我国河川年径流量 $(2.7 \sim 2.8) \times 10^{12} \text{ m}^3$,居世界第六位,但由于人口众多,人均占有水量仅为 $2400 \sim 2500 \text{ m}^3/\text{a}$,仅列世界 110 位,为世界人均水量的 1/4,我国已被联合国列为世界人均水资源极少的 13 个缺水国家之一。

人口的持续增长和城市化进程的日益加快,使我国的污水排放量持续增加。据《2002 年中国环境状况公报》统计,全国废水排放总量为 439.5 亿 t,比 2001 年增加 1.5%,其中工业废水排放量 207.2 亿 t,占废水排放总量的 47.1%;城镇生活污水排放量 232.3 亿 t,占废水排放总量的 52.9%。大约 80% 的污水未经有效处理就排入江河湖海,导致我国水体营养化问题日趋严重。据全国 26 个主要湖泊水库富营养的调查表明:贫营养的 1 个,中营养的 9 个,富营养的 16 个。在 16 个富营养化湖泊中有 6 个总氮、总磷的负荷量极高,已进入异常营养型阶段。2002 年全国海域共发现赤潮 79 次,累计面积超过 10000 km^2 。

据国家环境公报报道,我国江河流域普遍遭到污染,不能满足Ⅲ类水质标准,不能作集中水源的河段占 85.9%。我国城市供水水源有 30% 源于地下水,北方城市有 59% 源于地下水。1998 年对我国 118 座大型城市浅层地下水的普查表明,北方城市地下水 90% 遭到污染,其中 28% 已不适宜作饮用水源,污染物主要有硝酸盐氮、氨氮、有机物等。因此,解决氮、磷污染对解决我国水资源短缺问题具有重大意义。

1.2 生物脱氮除磷机理

废水中氮的去除方法主要有物理法、化学法和生物法。常用的物化方法有:氨吹脱法(包括蒸汽吹脱法和空气吹脱法)、化学沉淀法、折点加氯法、选择性离子交换法和催化氧化法等。废水中磷的去除方法主要有混凝沉淀法、结晶法和生物法。生物脱氮除磷被公认为是一种经济、有效和最有发展前途的方法之一。目前,废水的脱氮除磷处理大多采用生物法。

1.2.1 生物脱氮机理

污水生物处理过程中氮的转化包括同化、氨化、硝化和反硝化作用。

(1) 同化作用:在生物处理过程中,污水中的一部分氮(氨氮或有机氮)被同化成微生物细胞的组成成分。同化作用的氨氮去除率一般为 8%~20%。

(2) 氨化作用:污水中的含氮有机物在氨化菌的作用下,分解、转化为氨氮的过程称为氨化反应。这里的含氮有机物是指一般动物、植物和微生物残体以及它们的排泄物、代谢产

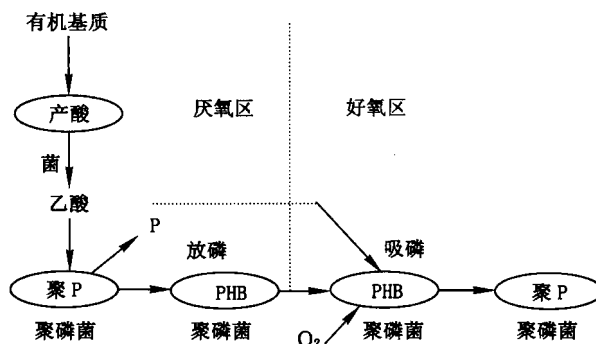
物所含的有机氮化合物。主要包括蛋白质、核酸、尿素、尿酸、几丁酸质、卵磷脂等含氮有机物,它们都能被相应的微生物所分解,释放出氨。

(3) 硝化作用:氨氮在有氧存在的条件下被微生物氧化为亚硝酸盐并进一步被氧化为硝酸盐的过程称为生物硝化过程。硝化反应是由一类自养好氧微生物完成的,包括两个基本反应步骤:由亚硝酸菌(nitrosomonas)将氨氮转化为亚硝酸盐;由硝酸菌(nitrobacteria)将亚硝酸盐进一步氧化为硝酸盐。

(4) 反硝化作用:生物反硝化反应就是在缺氧的条件下,微生物利用各种有机质(如甲醇等)作为电子供体,利用硝化过程中产生的硝酸盐或亚硝酸盐($\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$)作为电子受体进行缺氧呼吸,将之还原成 N_2 的过程。反硝化反应一般以有机物为碳源和电子供体。当环境中缺乏有机物时,无机盐如 Na_2S 等也可作为反硝化反应的电子供体,微生物还可以消耗自身的原生质,进行所谓的内源反硝化。内源反硝化的结果是细胞原生质的减少,并会有氨氮生成,因此废水处理中均不希望此种反应占主导地位,而应提供必要的碳源。

1.2.2 生物除磷机理

生物除磷是利用活性污泥中聚磷菌一类的兼性微生物,超量地从污水中摄取磷,将磷以聚合形态贮存在菌体内,形成高磷污泥,通过排出剩余污泥到系统外,达到从污水中除磷的目的。生物除磷的机理可大体用图 1-1 所示的生化模型来描述。



物质。通过剩余污泥排放,将磷从系统中除去。

1.3 生物脱氮除磷工艺

目前已经开发出多种生物脱氮除磷工艺,它们各具特色,分别适用于不同的实际情况。根据其工艺流程的不同,可将其分为空间序列的生物脱氮除磷工艺和时间序列的生物脱氮除磷工艺两大类。

1.3.1 空间序列工艺

空间序列的生物脱氮除磷工艺的主要特点是:一系列具有脱氮除磷功能微生物的释磷、吸磷、硝化与反硝化等生化反应在不同的反应器中同时完成,整个脱氮除磷过程是连续进行的。

1.3.1.1 A/A/O 工艺

Bardenpho 工艺是在缺氧/好氧脱氮工艺的基础上又增设了一个缺氧段和一个好氧段,所以又称为四段强化脱氮工艺[见图 1-2(a)],该工艺脱氮效果显著,但除磷效果不好。

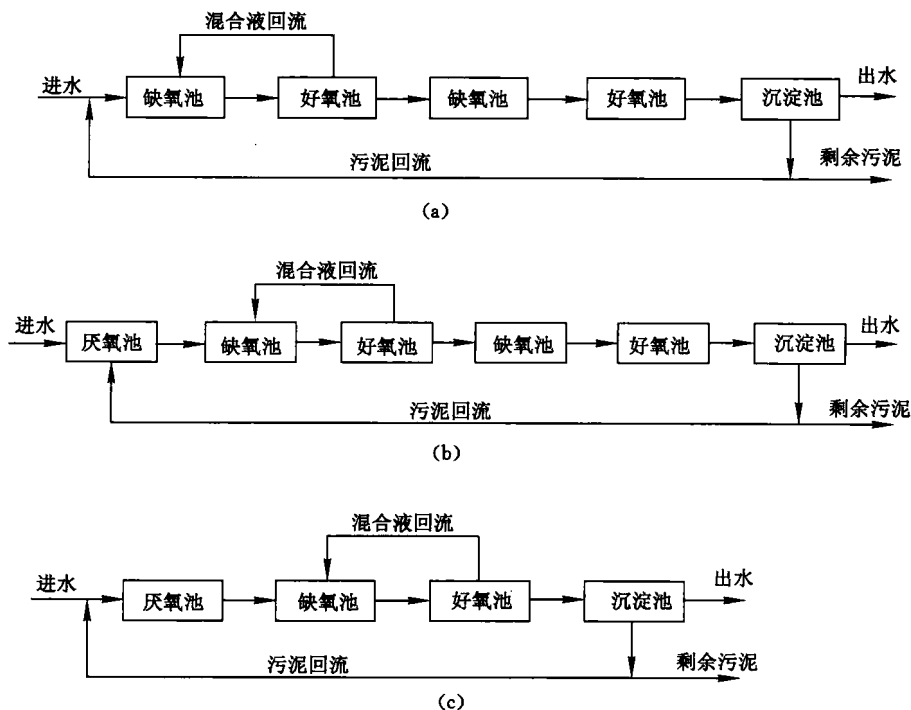


图 1-2 A/A/O 工艺的形成

(a) Bardenpho 工艺; (b) Phoredox 工艺; (c) A/A/O 工艺

为了提高四段 Bardenpho 工艺的除磷效率,在 Bardenpho 工艺基础上,在第一个缺氧池前增加了一个厌氧池,保证了磷的释放,从而保证了在好氧条件下有更强的吸收磷的能力,提高了除磷的效率,该工艺被称为 Phoredox 工艺[见图 1-2(b)]。

20 世纪 70 年代美国专家将 Phoredox 工艺的第二级缺氧和好氧池取消,构成了新的脱氮除磷工艺,即改良的 Phoredox 工艺,亦称 A/A/O 工艺[见图 1-2(c)]。

污水首先进入厌氧池,兼性厌氧菌将污水中易降解有机物转化为 VFAs,回流污泥带入的聚磷菌将体内贮存的聚磷酸盐分解,所释放的能量一部分可供好氧的聚磷菌在厌氧的环境下维持生存,另一部分能量供聚磷菌主动吸收 VFAs 并在体内储存 PHB。进入缺氧区反硝化菌就利用混合液回流带入的硝酸盐以及进入水中的有机物进行反硝化脱氮,接着进入好氧区,聚磷菌除了吸收利用污水中残留的易降解 BOD 外,主要分解体内贮存的 PHB 产生能量供自身生长繁殖,并主动吸收环境中的溶解磷,以聚磷的形式在体内贮积。污水经厌氧、缺氧区有机物分别被聚磷菌和反硝化菌利用后浓度已很低,有利于自养的反硝化菌的生长繁殖。

1.3.1.2 A/A/O 的改进工艺

为了解决厌氧区硝酸盐的问题及硝化菌与聚磷菌之间泥龄的矛盾,人们在 A/A/O 工艺的基础上开发了不少改良型工艺。

(1) 试图解决硝酸盐问题的脱氮除磷工艺

在 A/A/O 工艺的厌氧池前设置厌氧/缺氧调节池,回流污泥和 10% 左右的进水进入该池,微生物利用进水中 10% 的有机物对回流污泥的硝酸盐进行反硝化,从而消除硝酸盐对释磷的影响,保证厌氧池的厌氧环境,该工艺称为改良 A/A/O 工艺[见图 1-3(a)]。

JHB 工艺[见图 1-3(b)]是在 A/A/O 工艺的厌氧区污泥回流线路中增加了一个缺氧池,以减少回流污泥中硝酸盐的含量,但污泥回路上的缺氧区只能以内源代谢物作为反硝化的碳源,反硝化速率很慢,所需容积较大。

南非开普顿大学开发的 UCT(University of Capetown)工艺[见图 1-3(c)],将 A/A/O 中的污泥回流至缺氧段,并增加了从缺氧段至厌氧段的缺氧混合液回流,使污泥经缺氧反硝化后再回流至厌氧区,减少了回流污泥中硝酸盐含量。后来发现当进水 TKN/COD 较高时,缺氧区无法实现完全的脱氮,仍有部分硝酸盐进入厌氧区,因此又提出了改进的 UCT 工艺(MUCT)[见图 1-3(d)],将缺氧段分为两大部分:前一个接受二沉池回流污泥,后一个接受好氧区硝化混合液,进一步减少了硝酸盐进入厌氧区的可能。

UCT 工艺的另一种改进型为 VIP(Virginia Initiative Plant)工艺,是美国的 Randall 教授提出的一种生物除磷工艺,其流程和 UCT 工艺类似,但 VIP 在反应技术上进行了改进:① 它采用了阶式 CSTR 模型进行反应器设计,使厌氧、缺氧和好氧等各生物处理单元由一系列体积较小的完全混合式反应格串联在一起,形成了有机物的梯度分布,从而有利于充分发挥聚磷菌的作用,提高厌氧池的磷释放和好氧池的磷吸收速度以及有机物的去除;② 其污泥龄比 UCT 工艺短(其设计污泥龄一般为 5~10 d,而 UCT 工艺的污泥龄则为 13~25 d)、负荷比 UCT 工艺高,因而运行速率高,除磷效率高,所需容积小。

(2) 试图解决泥龄问题的脱氮除磷工艺

为了解决生物脱氮除磷工艺存在的聚磷菌和硝化菌之间的泥龄矛盾,我国同济大学高廷耀等在 A/O、A/A/O 工艺的基础上开发了具有独立脱氮除磷系统的 $A_1/O-A/A/O$ 工艺和 A_1/A_2O-O 工艺及同步 AAO 脱氮除磷工艺[见图 1-3(e)~(g)]。

$A_1/O-A/A/O$ 采用两套独立的污泥回流系统,第一级泥龄较短,主要功能是除磷。第二级泥龄较长,主要功能是脱氮。在避免了硝化菌和聚磷菌在泥龄上的矛盾的同时,该工艺的第二级容易发生碳源不足的情况,致使脱氮效率大受影响。对此,刘谨等提出了 $A_1/A/A/O-O$ 工艺。该工艺既解决了泥龄矛盾又避免了 $A_1/O-A/A/O$ 工艺中第二级碳源不

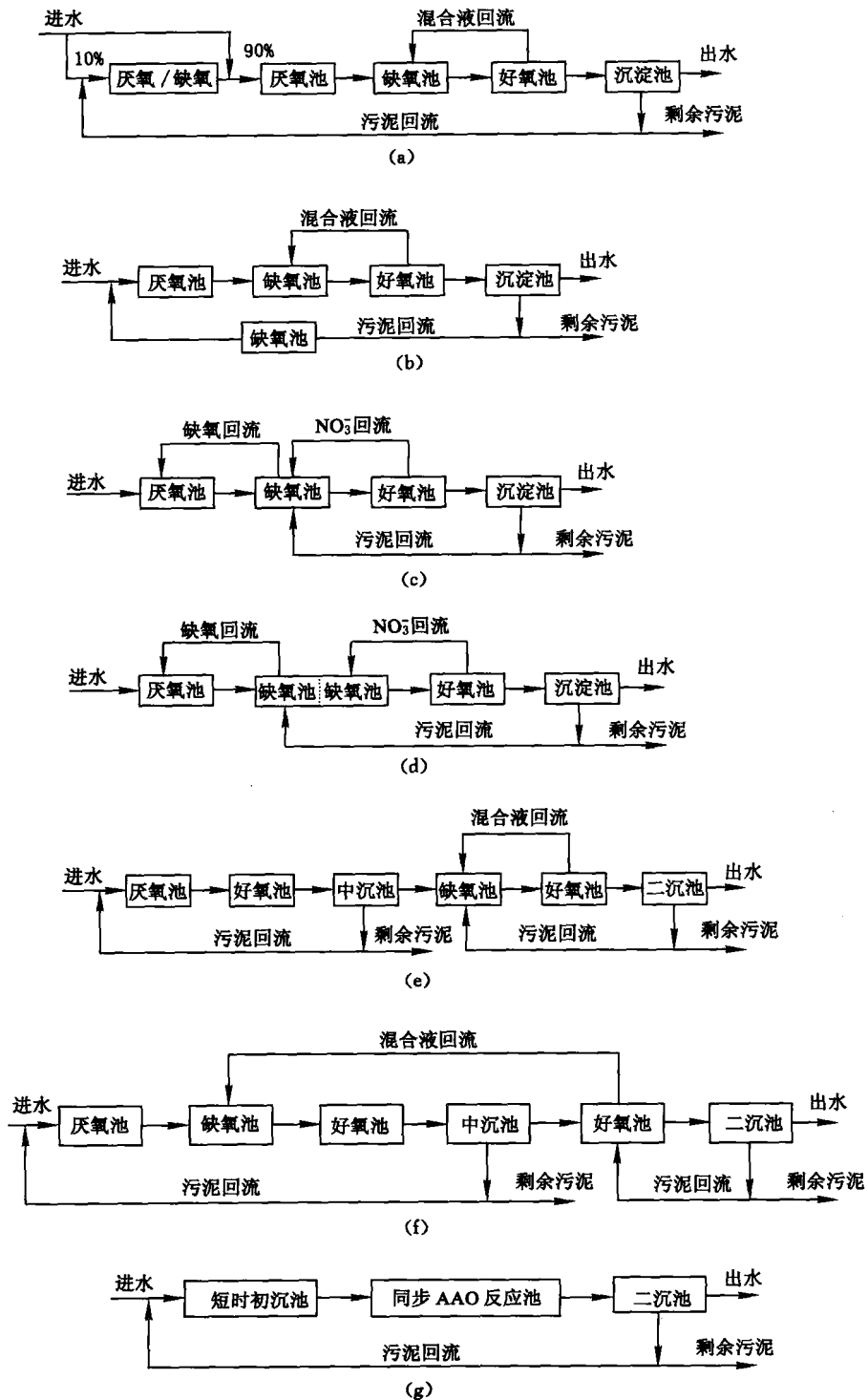


图 1-3 A/A/O 的改进工艺

(a) 改良 A/A/O 工艺；(b) JHB 工艺；(c) UCT 工艺；(d) MUCT 工艺
(e) $\text{A}_1\text{O}-\text{A}/\text{A}/\text{O}$ 工艺；(f) $\text{A}_1/\text{A}/\text{A}/\text{O}-\text{O}$ 工艺；(g) 同步 AAO 工艺

足的问题,但工艺趋于复杂。同步 AAO 脱氮除磷新工艺,则通过将曝气池中溶解氧控制在较低水平,提高活性污泥颗粒的缺氧、厌氧微生物的比例,并由于微生物的代谢活动和曝气的搅动,使得所处缺氧、厌氧、好氧的微环境经常变动,从而促进了曝气池中的硝化、反硝化和放磷、吸磷的同步发生。

1.3.1.3 AB 工艺

AB 法是吸附生物降解法(Absorption Bio-degradation)的简称,是西德亚琛工业大学宾克(Bohnke)教授于 20 世纪 70 年代中期所开发的一种新工艺。该工艺不设初沉池,由污泥负荷率很高的 A 段和污泥负荷率较低的 B 段二级活性污泥系统串联组成,并分别有独立的污泥回流系统。

该工艺于 20 世纪 80 年代初应用于工程实践,现在越来越广泛地得到了应用。为了强化 A—B 工艺的脱氮除磷功能,可把 B 段设计成生物脱氮除磷工艺,如要求以脱氮为重点, B 段采用 A_1/O 工艺,此时 A—B 工艺为 $A+A_1/O$ 工艺;如以除磷为重点,则 B 段采用 A/O (厌氧—好氧)工艺,此时 A—B 工艺为 $A+A/O$ 工艺;如氮和磷均需高效去除,则 B 段采用 $A/A/O$ (厌氧—缺氧—好氧)工艺,此时 A—B 工艺为 $A-A/A/O$ 工艺。

1.3.1.4 Phostrip 工艺及其改进

Phostrip 工艺[见图 1-4(a)]是由 Levin 在 1965 年提出的一种典型的侧流(side-stream)除磷工艺,其除磷过程是在回流路径上完成的,能较好地克服在同一体系中脱氮除磷对工艺要求不同的矛盾。该工艺的另一个特点是将生物法和化学法除磷结合起来,将部分回流污泥分流到专门的厌氧除磷池进行磷的释放,含磷的上清液再经石灰混凝沉淀处理。厌氧池不在污水主流方向上,而在回流污泥的侧流中,经它处理后出水含磷量低,对进水水质波动的适应性较强,比较适合于对现有工艺的改造,只需在污泥回避免管线上增设小规模的处理单元,且在改造过程中不必中断处理系统的正常运行。

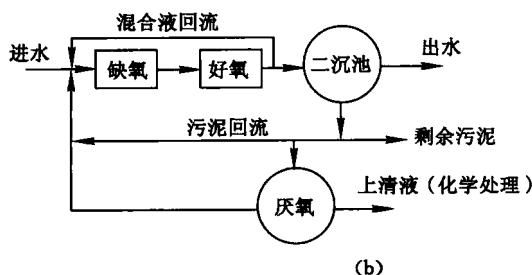
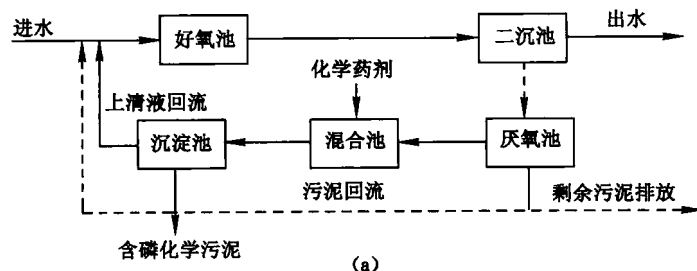


图 1-4 Phostrip 工艺及其改进工艺

(a) Phostrip 工艺; (b) 改进 Phostrip 工艺

K. S. Kim 等在常规 Phostrip 工艺曝气池前设反硝化段[见图 1-4(b)],使其具有脱氮功能,同时也避免了原工艺二沉池回流污泥中高硝酸盐浓度对磷释放的抑制。

1.3.1.5 氧化沟(Oxidation Ditch)工艺

氧化沟是 20 世纪 50 年代由荷兰的巴斯维尔(Pasveer)开发的,它属于活性污泥法的一种变形,由于它运行成本低,构造简单,易于维护管理,出水水质好,运行稳定,并可以进行脱氮除磷,因此日益受到人们的重视,并逐步得到广泛应用。至 20 世纪 90 年代中期,我国已兴建了 30 多座氧化沟污水处理厂。氧化沟技术具有完全混合型和推流型两种反应器的特点,其封闭循环式的池型尤其适合用于污水的脱氮除磷,因此在世界各地得到了迅速的推广和应用。氧化沟工艺较常规 A/A/O 等工艺省去了污泥回流和混合液回流,节省动力 10%~20%。传统的氧化沟通过改进总氮去除率可提高到 90%。如国内的邯郸东污水处理厂,采用了三沟式氧化沟工艺,氨态氮的去除率可达到 89%。

1.3.2 时间序列工艺

目前,国内外脱氮除磷工艺越来越朝着简洁、高效、经济方向发展,各类构筑物从工艺到结构都趋向于合建一体化。

时间序列工艺的典型代表是间歇式活性污泥法,又称为序批式活性污泥法或序批式反应器系统(Sequencing Batch Reactor, SBR)。SBR 在 20 世纪 70 年代由美国专家开发,并很快得到了广泛应用。SBR 由于操作上的灵活性,可以通过限制曝气、半限制曝气,很容易地在一个周期内实现好氧、缺氧和厌氧状态交替的环境条件,为实现脱氮除磷提供了有利的条件。针对传统 SBR 工艺应用的局限性,对 SBR 工艺进行改进,形成了许多改进型,如 ICEAS 工艺、DAT—IAT 工艺、CASS 工艺、UNITANK 工艺和 MSBR 工艺等。这些新工艺将 SBR 同传统活性污泥法相结合,流程简单,布置紧凑,具有更优异的脱氮除磷功能。

1.4 生物脱氮除磷技术的研究进展

随着氮、磷污染的日趋严重,国内外控制氮磷排放的标准也越来越严格,脱氮除磷成为污水处理领域研究最为密集的方向之一。另外,生物学机理的深入揭示与相关学科的发展和渗透,也使得生物脱氮除磷技术得以不断的革新和发展。研究人员围绕着生物脱氮除磷系统的微生物种群、氮磷脱除的内在机理和生物除磷脱氮系统的功能强化等问题进行了更深入的研究。

1.4.1 生物脱氮技术机理及工艺的研究新进展

近年来,国内外专家学者对生物脱氮的机理进行了较深入的研究,在传统的硝化反硝化脱氮理论的基础之上,又探索出了一些生物脱氮的新途径,如短程硝化反硝化、同时硝化反硝化、好氧反硝化、厌氧氨氧化、异养硝化、自养硝化反硝化等。

1.4.1.1 短程硝化反硝化

传统脱氮理论认为,实现废水生物脱氮必须使 NH_4^+-N 经过完全硝化和反硝化才能使氨氮被完全去除。而实际上从微生物转化过程来看,氨转化为亚硝酸盐和硝酸盐是由两种独立的细菌催化完成的两个不同反应,可以分开。早在 1975 年 Vote 就发现在硝化过程中 HNO_2 的积累现象并首次提出了短程硝化反硝化生物脱氮理论,其基本原理是在同一个反应器内,先在有氧条件下,利用亚硝酸菌将氨氧化生成 NO_2^- (氨氧化过程);然后在缺氧的

条件下,以有机物为电子供体,将亚硝酸盐反硝化,生成氮气。即:将硝化控制在形成亚硝酸阶段,然后直接进行反硝化,形成 $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{HNO}_2 \rightarrow \text{N}_2$ 的脱氮过程。

研究表明,通过这一过程,可以节省 25% 的硝化曝气量、40% 的反硝化碳源以及 50% 的反硝化反应器容积。这些对于高浓度氨氮废水的脱氮处理具有非常大的经济效益,特别是对于诸如垃圾渗滤液等碳源不足的废水更是如此。

短程生物脱氮的关键是将氨氧化过程控制在亚硝化阶段,因此研究如何尽量提高 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的积累、降低 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的生成具有重要意义。研究人员对影响 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 积累的因素进行了探讨和研究,归纳起来其主要因素有:温度、污泥龄、溶解氧、pH 和游离态氨氮负荷、有害物质等。研究表明,水温大于 30°C 或 $12\sim 14^\circ\text{C}$ 、pH 值 $7.4\sim 8.3$ 、分子态游离氨浓度在 0.6 mg/L 以上和低溶解氧浓度都有利于短程硝化的维持。

目前短程硝化用于实际应用的例子主要为 SHARON 工艺 (Single reactor system for Highactivity Ammonia Removal Over Nitrite) 和 OLAND 工艺 (Oxygen-Limited Autotrophic Nitrification and Denitrification)。

荷兰 Delft 大学利用硝酸菌和亚硝酸菌在较高温度 ($30\sim 35^\circ\text{C}$) 下生长速度的显著差异,即亚硝酸菌的最小停留时间小于硝酸菌这一固有特性,控制系统的水力停留时间介于硝酸菌和亚硝酸菌最小停留时间之间,将在高温下生长速度较慢的硝酸菌从反应器中冲洗出去,使亚硝酸菌在反应器中占优势,从而将氨氧化控制在亚硝化阶段,这种工艺称做 SHARON 工艺。目前第一个生产规模的 SHARON 工艺已于 1998 年初在鹿特丹的 Dokhaven 废水处理厂建成并投入运行。据报道,在荷兰还有两家应用 SHARON 工艺的污水处理厂正在建设之中。

但研究表明,SHARON 工艺好氧/缺氧的运行方式不能保证出水氨氮浓度维持在较低的水平,而且 SHARON 工艺只适合于处理较高浓度的氨氮废水。对于大量的城市污水来说,一般属于低温低氨污水,要使大量水升温、保温在 $30\sim 35^\circ\text{C}$ 难以实现。因此,对低温低氨的城市污水如何实现亚硝酸型硝化值得进一步研究。

OLAND (Oxygen-Limited Autotrophic Nitrification and Denitrification) (氧限制自养硝化/反硝化) 工艺是由比利时 Gent 微生物生态实验室开发的。该工艺的技术关键是控制溶解氧浓度,使硝化过程进行到 NH_4^+ 氧化为 NO_2^- 阶段。溶解氧是硝化与反硝化过程中的重要因素,研究表明低溶解氧下亚硝酸菌增殖速度加快,补偿了由于低氧所造成的代谢活动下降,使得整个硝化阶段中氨氧化未受到明显影响。国内也有报道利用两段法 SBR 处理高氨氮味精废水,利用废水中游离氨对硝化菌的抑制作用以实现短程硝化快速脱氮,去除率可达 84%。

有必要指出的是经亚硝酸型生物脱氮工艺处理后的出水,可能含有较高的亚硝酸盐,运行时应严格加以控制。

1.4.1.2 同时硝化反硝化

传统脱氮理论认为硝化反应在好氧条件下进行,而反硝化反应在厌氧条件下完成,两者不能在同一条件下进行。然而,近几年许多研究者发现硝化和反硝化同时发生的现象,尤其是有氧条件下的反硝化现象,确实存在于不同的生物处理系统中。这一发现为今后简化生物脱氮技术并降低投资提供了可能性。

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则称为同时硝化反硝化 (Simultaneous Nitrification and Denitrification, SND)。对

SND 工艺而言,由于硝化和反硝化反应在同一反应器中同时进行,反硝化产生的 OH^- 可就地中和硝化产生的 H^+ ,减少了 pH 值的波动,从而使两个生物反应过程同时受益,可提高反应效率。同时硝化反硝化不仅可以发生在生物膜反应器中如流化床、曝气生物滤池、生物转盘,也可以发生在活性污泥系统中如氧化沟、SBR 工艺、间歇曝气反应器工艺。研究者对此进行了广泛的研究,提出了一些新的见解。其中,认为微环境的存在是最主要的原因。SND 现象的微环境理论解释模型如图 1-5 所示。

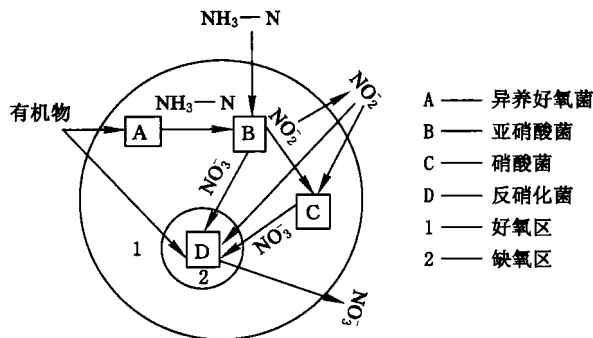


图 1-5 活性污泥同时硝化反硝化模型

微环境理论认为:由于微生物个体形态非常微小(一般都属于微米级),从而影响微生物的生存环境也是微小的。而宏观环境的变化往往导致微环境的变化呈不均匀分布,从而影响微生物群体的活动状态并在某种程度上出现所谓的表里不一现象。事实上,由于微生物种群结构、物质分布和化学反应的不均匀性,在活性菌胶团内部存在多种多样的微环境类型,而每一种微环境往往适合于某一类微生物的活动。由于各种物质传递的变化、各类微生物的代谢活动及其相互作用,微环境所处的物理、化学和生物状态是可变的,甚至是多变的。根据该理论,在好氧状态下,活性污泥的外部为好氧区,可进行生物硝化反应,而在部分污泥内部,则可形成缺氧区进行反硝化作用,从而在硝化的同时具有一定的反硝化能力。

与传统生物脱氮工艺相比,SND 主要具有以下优点:① 节省反应器容积;② 缩短反应时间;③ 不需要酸碱中和;④ 与传统序批式硝化反硝化工艺相比, N_2O 逸出量明显低于后者,由此可以减缓因为 N_2O 排放到大气中而产生的温室效应。SND 技术的关键在于硝化与反硝化的反应动力学平衡控制。

1.4.1.3 好氧反硝化

最初,反硝化被认为是一个严格的厌氧过程,因为反硝化菌作为兼性菌优先使用溶解氧呼吸,甚至在浓度低达 0.1 mg/L 时也是如此,这样就阻止了使用硝酸盐和亚硝酸盐作为最终电子受体,不过这种限制只是对专性厌氧反硝化菌起作用。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(*pseudomonas* spp, *alcaligenes faecalis*, *thiosphaera pantotropha*),这些好氧反硝化菌同时也是异养硝化菌(而传统上的硝化菌是化学自养型的)能较好适应厌氧、缺氧、好氧周期的变化,与 SBR 工艺的变化一致。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,但它们的反硝化速率比厌氧反硝化细菌慢一些。研究表明,好氧反硝化菌的反硝化活动在低溶解氧条件下是明显的,能够将硝酸盐、亚硝酸

盐还原成氧化氮和氧化亚氮。

1.4.1.4 厌氧氨氧化

厌氧氨氧化(ANAMMOX)工艺是由荷兰 Delft 大学 1990 年研究开发的,该工艺在厌氧条件下,以硝酸盐或亚硝酸盐为电子受体,将氨氮氧化生成氮气。有试验研究发现,厌氧氨氧化是由自养菌完成的,所以反应过程中不需投加有机物以维持反硝化,而且污泥产率低。另外还可改善硝化反应产酸、反硝化反应产碱而均需中和的情况,这对控制化学试剂消耗、防止可能出现的二次污染具有重要意义。该工艺适用于高氨废水和低 COD/TKN 废水的处理。

研究表明,在 1 000 mg/L 的氨氮或硝态氮的条件下厌氧氨氧化过程不会受到抑制,但是在 100 mg/L 亚硝态氮条件下,该过程即受到限制,不过可以通过添加痕量厌氧氨氧化中间产物(联氨或羟氨)来克服,但此方法要投入实际应用面临菌种产量少、污泥驯化时间长(约 100 d)、接种可用污泥少的困难。另外,由于厌氧氨氧化的反应速度比较慢,厌氧反应器的容积可能要大一些。

目前推测厌氧氨氧化有多种途径:第一种是包括羟氨和亚硝酸盐生成 N_2O 的反应,而 N_2O 可以进一步转化为氮气,氨被氧化为羟氨;第二种是氨和羟氨反应生成联氨,联氨被转化成氮气并生成 4 个还原性 $[H]$,还原性 $[H]$ 被传递到亚硝酸还原系统形成羟氨;第三种是一方面亚硝酸被还原为 NO , NO 被还原为 N_2O , N_2O 再被还原为 N_2 ,另一方面, NH_4^+ 被氧化为 NH_2OH , NH_2OH 经 N_2H_4 、 N_2H_2 被转化为 N_2 。三种可能的途径见图 1-6。

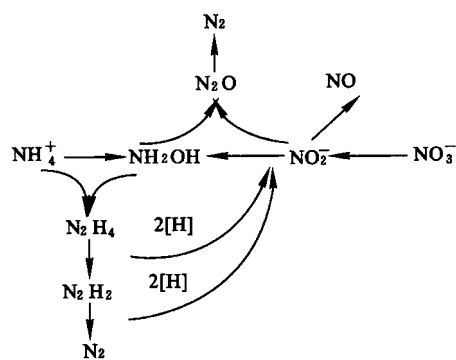


图 1-6 厌氧氨氧化可能的代谢途径

Jetten 等指出:可利用两种生物脱氮工艺 SHARON 工艺与 ANAMMOX 工艺的优点,将二者组合起来。目前尽管 SHARON 工艺以好氧/厌氧的间歇运行方式处理高浓度氨氮废水取得了较好的效果,但由于在反硝化期间需要消耗有机碳源,并且出水氨氮浓度相对较高,因此目前很多研究改为以 SHARON 工艺作为硝化反应过程,而 ANAMMOX 工艺作为反硝化反应过程进行研究。通常情况下 SHARON 工艺可以控制部分硝化,使出水中的 NH_4^+ 与 NO_2^- 比例为 1:1,从而可以作为 ANAMMOX 工艺的进水,组成一个新型的生物脱氮工艺。

联合的 SHARON—ANAMMOX 工艺具有耗氧量少、污泥产量少、不需外加碳源等优点,是迄今为止最简捷的生物脱氮工艺,具有很好的应用前景,成为当前生物脱氮领域的一个研究重点。

总之,存在大幅度提高生物脱氮效率的生物学基础,而且效率的提高并不一定意味着成本的上升。亚硝酸盐反硝化和好氧反硝化均要求较低的溶解氧,这样既可以节省空气量,又可以提高脱氮效率。所以在节省能源和碳源的情况下实现高氨氮废水的高效脱氮工艺,将成为今后生物脱氮研究的重要课题。

1.4.2 生物除磷技术机理及工艺的研究新进展

1.4.2.1 生物除磷的糖控制技术

研究表明活性污泥糖类物质(carbohydrate)的代谢在生物除磷工艺中起主导作用。当

活性污泥以活性污泥糖类物质(CH)作为厌氧代谢能源时,不释放磷。在好氧段不再吸收磷而只进行CH的合成。因此要达到可靠的除磷效果必须避免活性污泥使用CH作为厌氧代谢的能源,也就是说,必须对厌氧段活性污泥进行CH控制。加强活性污泥糖类物质与生物除磷能力之间关系及其控制的研究,对新生物除磷工艺的设计有很好的指导作用。

1.4.2.2 反硝化除磷技术

在污水生物除磷实践中,南非开普敦大学(UCT)研究人员最早发现专性好氧细菌不是唯一对磷的生物摄/放起作用的菌种。研究者发现了一种“兼性厌氧反硝化除磷细菌”(DPB),可以在缺氧条件下,利用硝酸盐作为电子受体氧化胞内贮存的PHB,并从环境中摄磷,实现同时反硝化和过度摄磷。反硝化菌的生物摄/放磷作用被荷兰Delft大学和日本东京大学研究人员合作研究确认,并冠名为“反硝化除磷”(denitrifying dephosphatation)。自此,国内外研究人员开始对反硝化除磷技术进行深入的研究。

在磷的摄/放过程中,反硝化菌以硝酸盐取代氧气作为电子受体,也就是说反硝化菌能将反硝化脱氮和生物除磷这两个原本认为彼此独立的过程合二为一。显然,在结合的除磷脱氮过程中,COD和氧的消耗均能得到相应节省。与传统的专性好氧菌的除磷工艺相比,在保证硝化效果的同时,反硝化聚磷能分别节省50%和30%的COD与氧的消耗量,污泥产量可相应下降50%。反硝化聚磷过程中由于COD需要量的减少,一方面为解决处理含高氮磷工业废水存在碳源不足的问题提供了实际应用的途径,另一方面过剩的COD因此能被分离,并使之甲烷化,从而避免COD单一的氧化稳定。归因于曝气能量的减少,以及过剩COD甲烷化后能量的产生,这种综合的能量节约最终会导致释放到大气中CO₂量明显减少。

DEPHANOX工艺就是为满足DPB所需的环境要求而开发的生物脱氮除磷工艺。在厌氧池中活性污泥絮体吸附了大部分有机物,并释磷。在后续的中间沉淀池中进行泥水分离,含氮较多的上清液进入固定膜反应池进行硝化,而沉淀的富含有机物的污泥跨越固定膜反应池进入缺氧段,同时完成反硝化和摄磷。在好氧段吹脱氮气,并使聚磷菌再生(氧化胞内贮存物如PHB)。DEPHANOX工艺将摄磷和脱氮两个过程结合起来,解决了碳源的矛盾,尤其适用于低COD/TKN的污水。

1.5 膜生物反应器技术

1.5.1 膜生物反应器特点及应用

社会经济的发展和人民生活水平的提高,对水质环境的要求越来越高,传统的生物处理工艺出水难以满足严格的污水排放要求。经济发展所带来的水资源日益短缺也迫切要求开发合适的污水资源化技术,以缓解水资源的供需矛盾。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(Membrane Bioreactor, MBR)是将高效膜分离技术与污水生物处理单元相结合的新型水处理技术。它主要由膜分离组件及生物反应器两部分组成。按膜组件与生物反应器的组合位置,MBR可分为一体式(浸没式)和分置式(循环式)两种(见图1-7)。

膜生物反应器的基本特点是用膜分离法取代活性污泥法中的二沉池,进行固液分离。与传统生物处理技术相比,膜生物反应器用于废水的处理具有以下特点: