



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110436630 B

(45) 授权公告日 2021. 11. 19

(21) 申请号 201910822254.4

(22) 申请日 2019.09.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110436630 A

(43) 申请公布日 2019.11.12

(73) 专利权人 上海水合环境工程有限公司
地址 200062 上海市普陀区云岭东路651号
东渡国际大厦901室

(72) 发明人 王建新 何小娟 何立

(74) 专利代理机构 上海沪慧律师事务所 31311
代理人 朱九皋

(51) Int. Cl.
C02F 3/30 (2006.01)
C02F 101/16 (2006.01)
C02F 101/38 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102115297 A, 2011.07.06

CN 1439609 A, 2003.09.03

CN 107963719 A, 2018.04.27

审查员 狄华娟

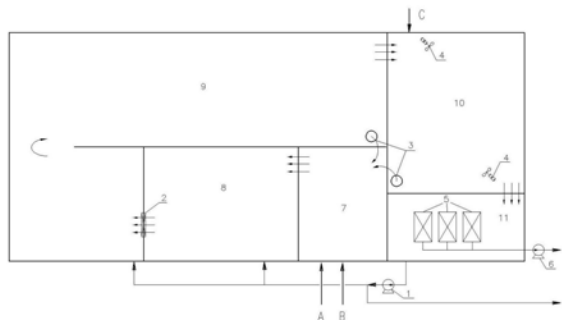
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

有毒性、高含氮化工污水耦合膜生物处理反应器

(57) 摘要

本发明涉及一种有毒性、高含氮化工污水耦合膜生物处理工艺及反应器,通过采用一种耦合膜生物处理工艺及反应器,污水依次经过生物选择池、悬浮填料氧化池、好氧活性污泥池、缺氧活性污泥池和膜池处理后,得到符合排放标准的出水。本发明的工艺及反应器具具有去除效率高,抗冲击能力强,出水COD、氨氮和总氮均可稳定达标;不使用氧化剂和催化剂,运行成本低,无二次污染;反应器为一体化结构,节省占地以及减少混合液和污泥回流所需的能耗,工程投资低;处理流程简单、操作维护方便等特点,可用于有毒性、高含氮化工污水的工业生产中。



1. 一种有毒性、高含氮化工污水耦合膜生物处理反应器,其特征在于,包括依次串联的:

生物选择池,用于对污水处理过程的微生物进行适应性筛选并对污水进行初级处理;

悬浮填料氧化池,使有益微生物着床并繁殖,降解经生物选择池处理后污水中特征污染物;

好氧活性污泥池,使经悬浮填料氧化池处理后污水中有机物降解及氨氮的硝化;缺氧活性污泥池,使反硝化细菌快速将硝态氮转化为 N_2 逸出;

膜池,用于将污泥及水分离,将污泥及水分别排出,并起到降解反硝化剩余碳源的作用;

所述生物选择池与悬浮填料氧化池、好氧活性污泥池、缺氧活性污泥池连通,所述生物选择池与悬浮填料氧化池、好氧活性污泥池、缺氧活性污泥池和膜池耦合成为一体化膜生物反应器;

所述有毒性、高含氮化工污水首先进入所述的生物选择池,与所述的好氧活性污泥池或缺氧活性污泥池末端回流的悬浮液、以及根据需要投加的药剂充分混合;其中,污水与悬浮液回流比为2~10;

所述的经生物选择池处理的污水进入悬浮填料氧化池:该悬浮填料氧化池内填充大比表面积的悬浮填料,悬浮填料氧化池池底安装中孔曝气器,控制溶解氧量大于4mg/L,悬浮填料氧化池出口设置填料拦截栅网;

所述的悬浮填料氧化池流出的污水与从膜池回流的活性污泥按比(0.5~1):1在安装有微孔曝气器的好氧活性污泥池中混合,所述好氧活性污泥池的污泥浓度为5~8g/L,溶解氧量为2~3mg/L;

所述的好氧活性污泥池排出的硝态液进入安装有潜水搅拌机的缺氧活性污泥池中,按照硝态液中总氮浓度的4倍浓度投加甲醇或乙酸钠或葡萄糖作为碳源,并控制溶解氧量小于0.5mg/L。

2. 如权利要求1所述的有毒性、高含氮化工污水耦合膜生物处理反应器,其特征在于,所述的缺氧活性污泥池流出物进入膜池,膜池内安装浸没式中空膜或平板膜超滤膜组件,膜池底部和膜组件底部均安装有曝气器;利用出水泵将处理后的水从膜组件的出水口抽出,膜池内的活性污泥由污泥回流泵回流到所述的好氧活性污泥池和或悬浮填料氧化池,部分剩余污泥排出有毒性、高含氮化工污水耦合膜生物处理反应器。

3. 如权利要求1所述的有毒性、高含氮化工污水耦合膜生物处理反应器,其特征在于,所述的一体化膜生物反应器为钢筋混凝土水池或钢制水箱。

4. 如权利要求1所述的有毒性、高含氮化工污水耦合膜生物处理反应器,其特征在于,所述的生物选择池为预曝气池或水解酸化池。

5. 如权利要求4所述的有毒性、高含氮化工污水耦合膜生物处理反应器,其特征在于,所述生物选择池为预曝气池,从所述的好氧活性污泥池末端回流悬浮液,回流装置采用空气提升器、潜水推流器或污水泵。

6. 如权利要求4所述的有毒性、高含氮化工污水耦合膜生物处理反应器,其特征在于,所述生物选择池为水解酸化池时,从所述的缺氧活性污泥池末端回流悬浮液,回流装置采用潜水推流器或污水泵。

有毒性、高含氮化工污水耦合膜生物处理反应器

技术领域

[0001] 本发明属于污水处理领域,具体涉及一种有毒性、高含氮化工污水耦合膜生物处理反应器。

背景技术

[0002] 随着《石油化学工业污染物排放标准》GB 31571-2015、《炼焦化学工业污染物排放标准》GB16171-2012等行业标准的发布,对化工污水排放提出了严格的氨氮和总氮控制限值。氮是化工原料或产品中的主要元素之一,绝大多数化工污水中均含有不同形态的氮,所以化工企业都面临着对污水处理设施进行提标改造,提高氨氮的去除率,增加总氮处理设施。提标改造大多是在现有的生化处理设施后面增加具有反硝化脱氮功能的二级生化处理设施。第一轮改造已基本完成,由于污水中BOD₅已很低,即使投加碳源,还是存在微生物繁殖缓慢,处理效率很低的问题,总氮超标仍是企业面临的难题。部分企业已考虑第二轮改造,需要处理效率高、运行稳定的新技术;新建的化工企业同样需要新技术。

[0003] 而在大多数化工污水中,含有对微生物有毒性的污染物,如丙烯腈、氰化物、乙腈、酚类和吡啶等。这些污染物本身是可生化降解的,但采用生物法处理时,这些毒性物质会抑制微生物的生长繁殖,甚至无法生存。乌锡康编著、中国轻工业出版社出版的《难降解废水治理技术》中可查,丙烯腈、苯酚和吡啶等对好氧降解微生物产生毒性的浓度分别为53mg/L、64mg/L和340mg/L。在含氮有机污水的硝化反硝化处理系统中,自养型硝化细菌对这些毒性物质更加敏感,在更低浓度下就产生抑制作用,而且随着毒性物质浓度的增加,硝化速率会迅速下降。如:李娟英2007年3月在《上海水产大学学报》发表“苯酚对废水生物硝化过程的抑制”,实验得出:随着苯酚浓度从0增加到4.72mg/L,苯酚对最大比基质利用速率的抑制率从0增加到65%。王汉宇的博士论文《吡虫啉废水中2-氯-5-氯甲基吡啶对生物硝化抑制的研究》中得出,随着2-氯-5-氯甲基吡啶(CCMP)浓度的增加,对硝化作用的抑制强度也随之加大,在CCMP浓度由2.0mg/L增加至25.0mg/L时,氨氮最快降解速率由7.90mg/(gMLSS·h)降低到0.02mg/(gMLSS·h),硝化抑制率上升至99.38%。在工业应用中,由于污水排放受生产负荷调整和装置运行工况的影响,水质波动范围很大,生物处理系统实际可承受的毒性物质浓度远比试验研究得出的数值低。所以,对于有毒性、高含氮化工污水处理的难点之一是如何解除污水的毒性。现有技术一般采用高级氧化法进行预处理,降低毒性污染物浓度后,再进行生物法处理。如:

[0004] 中国专利CN201511005767公开了“一种处理毒性有机废水的电催化氧化反应装置”,采用电催化氧化反应装置处理有毒性的有机废水,解决传统电极反应设备处理效率低、处理效果差的难题,降低了电耗,降低了处理成本(20kWh/m³污水)。

[0005] 中国专利CN201510010373公开了“一种腈纶废水处理系统”,采用的处理流程为:调节池-废水强化气浮池-臭氧催化沉淀池-折流式缺氧厌氧反应池-好氧接触氧化池-二沉池-砂滤池,其中采用臭氧催化沉淀池作为降低腈纶废水中丙烯腈、乙腈和氰化物等毒性物质浓度,然后采用厌氧-好氧生物法处理。

[0006] 中国专利CN201410743068公开了“一种丙烯腈和第二步湿法腈纶废水的处理方法”，将湿法腈纶生产废水分为丙烯腈废水、聚合废水、纺丝废水、酸性废水以及其它废水，采用Fenton氧化工艺对聚合废水和丙烯腈废水进行预处理，降低丙烯腈和氰根浓度，然后采用厌氧-好氧或缺氧-好氧生物处理。

[0007] 中国专利CN201110031791公开了“一种高浓度吡啶类废水处理工艺及设备”，处理流程为电催化氧化—微电解—混凝沉淀—厌氧水解—加压接触氧化，其中的电催化氧化—微电解工艺用于降低污水中吡啶类物质的毒性。

[0008] 高级氧化体系产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)氧化能力很强，能使许多难生物降解及一般化学氧化法难以氧化的有机物氧化分解，对有毒性、难降解有机物的去除效果较好。但它存在以下缺点：(1) 由于高级氧化对有机物的去除没有选择性，作为预处理措施时，废水中大量易生物降解的有机物同时被分解，需消耗大量氧化剂、催化剂或电能，因此运行成本很高；(2) 高级氧化反应一般需控制污水的pH值在酸性范围，如Fenton氧化反应适宜pH为2~4，电催化氧化反应适宜pH为3~5。污水进入预处理设施前需要先加酸调节至酸性，预处理后再加碱中和至7.0~8.1，以满足后续生化处理的要求。投加酸碱药剂除了产生额外的费用，对设备和管道的腐蚀性大，需要采用昂贵的材料，投资和维护费用高；(3) 高级氧化反应投加的催化剂将产生大量污泥，属于危险废物，增加企业的环保负担；(4) 高级氧化反应对条件敏感，控制要求较高。

[0009] 采用生物法处理有机污水具有基建费用低、处理成本低、操作简单等优点，但也存在局限性。对于有毒性、高含氮化工污水采用生物法处理的难点是：(一) 如何降低污水的毒性，使生物处理系统能够稳定运行；(二) 如何提高脱氮率，使出水的氨氮和总氮均可达标。为了解决提高脱氮率的问题，需要从分析生物脱氮的原理出发。生物法脱氮的原理是：有机氮首先被氨化生成氨氮；在好氧条件下，自养型硝化细菌利用无机碳为碳源，使氨氮发生硝化反应，生成硝态氮；然后在缺氧条件下，异养型反硝化菌利用污水中的有机物作为电子供体，以硝态氮作为电子受体，将硝态氮还原成氮气，最终实现污水脱氮。为了实现高效脱氮，除了控制温度、营养比、毒性物质浓度和泥龄等影响硝化和反硝化过程共同的因素外，必须认识到硝化和反硝化反应所需的条件是不同的：(1) 硝化反应要求有充足的溶解氧(DO)，DO越高硝化率越高，一般控制在2mg/L以上。而DO对反硝化有抑制作用，主要是因为氧会与硝酸盐竞争电子供体，分子态氧也会抑制硝酸盐还原酶的合成及其活性。所以，DO越低，反硝化率越高；当溶解氧为0时，如果碳源充足，理论上硝态氮去除率可达100%。由于污泥絮体内部仍可呈现缺氧或厌氧状态，工业应用中控制缺氧池的DO小于0.5mg/L。(2) 硝化过程利用无机碳作为碳源，需要在弱碱性条件下反应，适宜的pH为7.5~8.5；而反硝化过程可释放少量碱度，适宜的pH为7.0~7.5；(3) 硝化细菌在好氧反应系统中存在的比率取决于污水中含碳物质及凯氏氮的比值。碳氮比愈高，异养型氧化菌的活性较大，大量繁殖消耗溶氧速率快，使硝化细菌无法生存竞争；反之，如果碳氮比愈低，则有利于硝化细菌的增殖。夏至红在硕士论文《碳氮比对硝化污泥胞外聚合物及污泥特性的影响研究》中记载，碳氮比(C/N)对活性污泥的生长有显著影响，在碳源充足情况下，异养微生物大量繁殖与硝化细菌产生竞争，将会造成污泥上浮、污泥膨胀等危害。当碳源不足时，将培养出自养硝化细菌，此时活性污泥生长缓慢。碳源充足系统中，硝化污泥的硝化性能与泥水分离效果明显受到高C/N的影响，即使降低进水C/N，也很难恢复。当C/N达到10时污泥出现了非丝状菌引起的粘性膨胀，

反应器对于氨氮的去除效果变差。另据资料记载,如果系统内 BOD_5 大于 $20\text{mg}/\text{l}$,就会对硝化细菌产生抑制。所以,当进水COD较高时,需要先去去除有机物,使COD处于较低水平,继续曝气,给予硝化细菌足够的生长时间和溶解氧。(4)反硝化过程需要有充足的碳源才能完成,但并非所有COD都可作为反硝化的碳源。章非娟等1996年7月在《工业给排水》发表“碳源对生物反硝化的影响”提出:碳源种类对反硝化效果有较大影响,以易于生物降解的溶解性有机物,如甲醇、乙醇、葡萄糖等作为碳源时反硝化速率最快;以混合污水中的多种有机物作为碳源时,开始阶段碳源充足,反硝化速率较快,后期逐渐降低;碳源性质也是影响反硝化效果的一个重要因素,COD/ $\text{NH}_3\text{-N}$ 不能作为衡量碳氮比是否充足的唯一依据。因此,为了达到较高的脱氮率,硝化和反硝化过程应在两个不同的反应器内完成。

[0010] 早期的生物脱氮工艺主要有A/O、多级A/O、SBR和氧化沟等,近年来开发了短程硝化反硝化和同步硝化反硝化等工艺,在污水处理中起着重要作用。但这些技术用于处理有毒性、含氮有机污水时,存在微生物繁殖受较高浓度毒性物质抑制,处理效率低;硝化反硝化反应不在最佳条件下进行,脱氮不彻底、出水总氮无法达标;抗污染物冲击能力差,系统运行不稳定等问题。

[0011] 中国专利CN201310436432公开了一种高毒性焦化酚氰废水处理回用系统及废水处理回用方法。采用的处理流程为气浮分离-AHCR厌氧水解反应器-DNCR反硝化反应器-一级OHCR好氧反应器-二级OHCR好氧反应器-二沉池-高效沉淀池-高级氧化反应器,二级OHCR好氧反应器的悬浮液回流至DNCR反硝化反应器,可将含硫 $400\text{mg}/\text{L}$ 左右、总氮 $700\text{mg}/\text{L}$ 左右的焦化酚氰高毒性废水处理回用,出水悬浮物 $59\text{mg}/\text{L}$ 、COD $65\text{mg}/\text{L}$,氨氮 $2.7\text{mg}/\text{L}$,未提供出水总氮浓度。该发明存在的问题是:(1)高酚氰废水在气浮反应分离器内,通过机械搅拌和空气曝气将部分挥发酚和氢氰酸吹脱至大气,达到降低污水毒性的目的。吹脱属于污染物转移,酚氰进入气相更难被去除,将造成排放废气超标。(2)吹脱对高浓度废水有较好的去除率,一般用于生产过程中物料回收,气浮无法使酚氰浓度降至对微生物毒性值以下。(3)本发明仅利用一级前置反硝化作为整个流程中去除硝态氮的设施。前置反硝化的优点是利用进水中的碳源,减少外加碳源,降低运行费用。缺点是从好氧生化池出水,出水总氮无法达标。因为出水中硝态氮浓度与回流至DNCR反硝化反应器的悬浮液是相同的。为了提高脱氮率,减少出水中硝态氮含量,需要提高混合液的回流比。而提高混合液的回流比,一方面造成能耗增加,另一方面造成缺氧池的DO升高,影响反硝化速率。所以,采用一级缺氧/好氧的总脱氮率最高75%左右。

[0012] 中国专利CN201310003283公开了一种含吡啶类污水的生化处理方法,采用进水混合区、同步硝化反硝化池、缺氧池和膜生物反应池处理含吡啶类污水。该发明中,高浓度的含吡啶类污水在进水混合区与同步硝化一反硝化池末端返回的泥水混合液混合,使混合区出水的吡啶类浓度为小于或等于 $200\text{毫克}/\text{升}$ 。即利用经过生化处理的回流液对进水进行稀释,达到降低吡啶毒性的效果,与采用高级氧化法预处理或采用工业水稀释相比,大大降低了处理成本。但是,该发明采用同步硝化反硝化池作为吡啶类难降解含氮有机物的氨化和硝化措施,DO控制在 $0.3\sim 0.5\text{毫克}/\text{升}$ 。优点是降低了能耗和外加碳源,缺点是DO不满足硝化反应的最佳条件,硝化速率低,总的脱氮率也低。另外,吡啶属于难降解有机物,低DO不利于其降解。

发明内容

[0013] 本发明所要解决的问题是：1) 现有处理技术采用高级氧化作为预处理需要投加大量化学药剂和催化剂，运行成本高且产生大量污泥；2) 现有生物处理技术中微生物繁殖受较高浓度毒性物质抑制，处理效率低；硝化反硝化反应不在最佳条件下进行，脱氮不彻底、出水总氮无法达标；抗污染物冲击能力差，系统运行不稳定等问题。本发明为有毒性、高含氮化工污水提供一种耦合的生物处理工艺及反应器，具有去除效率高，出水COD、氨氮和总氮均可达标；一体化结构，节省占地，混合液和污泥回流所需能耗低；不使用氧化剂和催化剂，运行成本低等特点。

[0014] 为解决上述技术问题，本发明采用的技术方案如下：一种有毒性、高含氮化工污水耦合膜生物处理工艺及反应器，包括依次串联的：

[0015] 生物选择池，用于对污水中微生物进行适应性筛选并对污水进行初级处理；

[0016] 悬浮填料氧化池，使有益微生物着床并繁殖，降解经生物选择池处理后污水中特征污染物；

[0017] 好氧活性污泥池，使经悬浮填料氧化池处理后污水中有机物降解及氨氮的硝化；

[0018] 缺氧活性污泥池，使反硝化细菌快速将硝态氮转化为 N_2 逸出；

[0019] 膜池，用于将污泥及水分离，将污泥及水分别排出，并起到降解反硝化剩余碳源的作用；

[0020] 所述生物选择池与悬浮填料氧化池、好氧活性污泥池、缺氧活性污泥池连通，所述生物选择池与悬浮填料氧化池、好氧活性污泥池、缺氧活性污泥池和膜池耦合成为一体化膜生物反应器(Combination of Carrier and Membrane Bio-Reactor, 缩写CCMBR)，有毒性、高含氮化工污水经过上述耦合膜生物反应器(CCMBR)处理后，得到符合排放标准的出水。

[0021] 作为优选方案，所述有毒性、高含氮化工污水首先进入所述的生物选择池，与所述的好氧活性污泥池或缺氧活性污泥池末端回流的悬浮液、以及根据需要投加的药剂充分混合；其中，污水与悬浮液回流比为2~10，使混合后污水的毒性浓度、pH值和营养成分满足生物处理的要求。

[0022] 作为优选方案，所述的生物选择池出水进入悬浮填料氧化池，池内填充大比表面积悬浮填料，填料表面有利于降解特征污染物的优势微生物的着床和繁殖；池底安装中孔曝气器，控制溶解氧量(DO)大于4mg/L，使填料呈现流化状态，并为微生物的繁殖提供充足的氧，使易降解有机物在短时间内降解，并使有机氮氨化，避免在后续好氧池与硝化反应争夺氧气。在悬浮填料氧化池出口设置填料拦截栅网，栅网的间隙大小应小于填料的最小尺寸。

[0023] 作为优选方案，所述的悬浮填料氧化池流出物进入好氧活性污泥池，与从膜池回流的活性污泥混合，回流比可取50%~100%，控制好氧活性污泥池的污泥浓度在5~8g/L之间；回流污泥中富含周期长的硝化细菌和可降解特征污染物的优势菌种，可加速难降解有机物的降解和氨氮的硝化；池底安装微孔曝气器，控制DO为2~3mg/L，使氨氮得到充分硝化。

[0024] 作为优选方案，所述的好氧活性污泥池末端的硝态液进入缺氧活性污泥池，按照硝态液中总氮浓度的4倍投加碳源，碳源采用易生化降解的甲醇或乙酸钠或葡萄糖等；控制

D0小于0.5mg/L;池内安装潜水搅拌机,加速硝态液与碳源的混合,并防止污泥沉淀,使反硝化细菌快速将硝态氮转化为 N_2 逸出。

[0025] 作为优选方案,所述的缺氧活性污泥池流出物进入膜池,膜池内安装浸没式超滤膜组件,膜池底部和膜组件底部安装有曝气器,曝气空气除了冲刷膜表面,防止膜堵塞外,还起到降解反硝化剩余碳源的作用;经处理的出水由出水泵从膜组件的出水口抽出,出水满足排放标准的要求。活性污泥完全被截留在膜池内,由污泥回流泵回流到所述的好氧活性污泥池和或悬浮填料氧化池,部分剩余污泥排出系统。

[0026] 作为优选方案,所述的一体化膜生物反应器(CCMBR)可以是合建的钢筋混凝土水池或钢制水箱。

[0027] 作为优选方案,所述的生物选择池可作为预曝气池或水解酸化池;作为预曝气池时,从所述的好氧活性污泥池末端回流悬浮液,回流装置可采用空气提升器、潜水推流器或污水泵;作为水解酸化池时,从所述的缺氧活性污泥池末端回流悬浮液,回流装置可采用潜水推流器或污水泵。

[0028] 作为优选方案,所述的超滤膜组件可采用中空膜或平板膜。

[0029] 采用本发明的方法处理后出水达到的排放标准指《石油化学工业污染物排放标准》GB31571-2015或《炼焦化学工业污染物排放标准》GB16171-2012中一般地区的排放限值。若用户有更高的要求,氨氮和总氮可通过控制好氧活性污泥池和缺氧活性污泥池的参数后满足氨氮小于5mg/L,总氮小于15mg/L;另外可通过在本发明的反应器后增加臭氧催化氧化设施,去除部分不可生化降解的COD,使出水COD小于50mg/L,由于超滤膜出水浊度小于5NTU,不会增加额外的臭氧消耗量。

[0030] 本发明方法中,有毒性、高含氮化工污水首先进入生物选择池,与好氧活性污泥池或缺氧活性污泥池末端回流的悬浮液、以及根据需要投加的药剂混合,对微生物进行适应性筛选;因为有毒性污水经过本发明方法中的生物选择池、悬浮填料氧化池和好氧活性污泥池处理后,毒性污染物基本已被去除,所以悬浮液回流可稀释进水中毒性物质浓度,降低对后续生物处理体系中异养微生物和自养型硝化细菌的抑制作用;悬浮液回流量取决于污水中毒性污染物的浓度,回流比取2~10基本上可满足化工污水的稀释要求;投加药剂主要是调节pH值和补充微生物繁殖所需的营养成分,如P、Fe、Ca等,具体视污水性质决定。生物选择池出水进入悬浮填料氧化池,池内填充大比表面积悬浮填料,悬浮填料的填充比可取20~60%,比表面积为200~1200 m^2/m^3 ,真比重为0.95~1.0 g/cm^3 ,填料表面有利于可降解特征污染物的优势微生物的着床和繁殖;池底安装中孔曝气器,控制D0大于4mg/L,使填料呈现流化状态,生物膜可均匀生长;采用中空曝气器是为了冲刷填料便于脱膜、防止填料堵塞;充足的氧气使污水中易生物降解的有机物在短时间内降解,使有机氮完成氨化,避免在后续好氧池与硝化反应争夺氧气;在悬浮填料氧化池出口设置填料拦截栅网,栅网的间隙应小于填料的尺寸。悬浮填料氧化池流出物进入好氧活性污泥池,与从膜池回流的污泥混合,回流比取50%~100%,控制好氧活性污泥池的污泥浓度在5~8g/L之间;回流污泥中富含世代周期长的硝化细菌和降解难降解污染物的优势菌种,可提高难降解有机物和氨氮的去除速率和去除率;池底安装微孔曝气器,控制D0为2~3mg/L,使氨氮得到充分硝化;微小气泡可延长在氧化池内的停留时间,提高氧的利用率。好氧活性污泥池末端的硝态液进入缺氧活性污泥池,按照硝态液中总氮浓度的4倍投加碳源;为了使反硝化过程进行得更加彻

底,同时控制缺氧活性污泥池流出物中COD浓度,碳源采用易于生物降解的甲醇或乙酸钠;控制缺氧池DO小于0.5mg/L;为了使硝态液与碳源快速均匀混合,并防止污泥沉淀,池内安装潜水搅拌机;在有充足且优质碳源、适宜的DO和pH等条件下,硝态氮可被彻底反硝化,转变成 N_2 逸出。缺氧活性污泥池流出物进入膜池,膜池内安装浸没式超滤膜组件,膜的孔径为0.08~0.5 μm ,可有效拦截活性污泥絮体和微生物,使得世代周期长的硝化细菌和降解难降解污染物的优势菌种得以保留在生物处理系统内;膜池底部和膜组件底部安装有曝气器,曝气空气除了冲刷膜表面,防止膜堵塞,还为膜池中的微生物提供足够的DO,以快速降解反硝化剩余碳源,由于外加碳源是甲醇或乙酸钠,剩余的碳源很容易完全降解;经过处理的出水由出水泵从膜组件的出水口抽出,出水达到《石油化学工业污染物排放标准》GB31571-2015或《炼焦化学工业污染物排放标准》GB16171-2012中一般地区的排放限值的要求;若用户有更高的要求,氨氮和总氮可通过控制好氧活性污泥池和缺氧活性污泥池的参数后满足氨氮小于5mg/L,总氮小于15mg/L。

[0031] 另外可通过在本发明的反应器后增加臭氧催化氧化设施,去除部分不可生化降解的COD(即hard COD),出水COD可达到小于50mg/L,由于超滤膜出水浊度小于5NTU,不会增加额外的臭氧消耗量;被截留的活性污泥由污泥回流泵回流到好氧活性污泥池前端,部分剩余污泥排出系统。由生物选择池、悬浮填料氧化池、好氧活性污泥池、缺氧活性污泥池和膜池耦合成的一体化膜生物反应器(CCMBR),可根据实际尺寸、场地、投资和建设周期等因素确定采用钢筋混凝土水池或钢制水箱。根据污水中污染物生化降解特性,生物选择池可作为预曝气池或水解酸化池;作为预曝气池时,从好氧活性污泥池末端回流悬浮液,可回收悬浮液中的DO,回流装置可采用空气提升器、潜水推流器或污水泵;作为水解酸化池时,从缺氧活性污泥池末端回流悬浮液,很容易就形成水解环境,回流装置不可采用空气提升器,可采用潜水推流器或污水泵;悬浮液回流装置的形式应根据处理规模和回流比,对提升所需的能耗和设备投资进行比较后确定。超滤膜组件可采用中空膜或平板膜,可起到同样的效果。

[0032] 本发明方法中,采用好氧活性污泥池或缺氧活性污泥池末端的悬浮液稀释进水,达到降低污水毒性的目的。为了达到该目的,只需要消耗提升所需的能量,得益于本发明一体化的反应器,提升高度和距离是最小的,能耗也是最小的。传统方法要么采用高级氧化法预处理,要么利用工业水或低浓度污水稀释。高级氧化法预处理存在运行成本很高,对设备和管道腐蚀性大,产生二次污染等缺点;利用工业水或低浓度污水稀释不符合国家节能减排政策,而且提高了处理设施的负荷,增加运行能耗。与传统方法相比,本发明中降低污水毒性的方法具有流程简单、设备投资低、运行成本低、操作方便等优点。

[0033] 本发明方法中,采用悬浮填料氧化池与好氧活性污泥池串联作为好氧生物反应池。悬浮填料氧化池结合了活性污泥法和生物膜法的优点,既拥有生物膜法中微生物种群丰富、优势菌种富集、耐冲击能力强等特点,同时拥有活性污泥法中微生物分布均匀、池容利用率高、处理负荷调整灵活等优点,在超负荷或毒性污染物冲击下也能很快恢复活力,使处理效果稳定。本发明方法中,悬浮填料氧化池作为高负荷段,控制DO大于4mg/L,去除大部分有机物并使有机氮氨化,避免在好氧活性污泥池与硝化反应争夺氧气;大部分毒性有机物也得到降解,减轻对硝化细菌的抑制作用;好氧活性污泥池作为低负荷段,控制DO为2~3mg/L,从膜池回流的污泥中富含世代周期长的硝化细菌和降解难降解污染物的优势菌种,

可加速难降解有机物的降解和氨氮的硝化,并使反应更加彻底。与传统的好氧生物反应池或短程硝化反硝化池相比,本发明方法具有反应速率快、去除效率高、抗冲击能力强等优点。

[0034] 本发明方法中,采用后置的缺氧活性污泥池脱除硝态氮,硝态液排出反应器前全部经过反硝化处理。据资料记载及中试试验,在有充足且优质的碳源、适宜的DO和pH等条件下,理论上反硝化率可达100%,反应器的总氮脱除率可达90%以上;反硝化速率可高达 $1.0\text{kgNO}_3\text{-N/kgMLSS}\cdot\text{d}$,是前置反硝化的数倍甚至数十倍,大大减少了缺氧池的停留时间,节省占地面积。传统的前置反硝化工艺是将好氧生化池末端、未经反硝化脱氮的硝态液直接排至二沉池,泥水分离后排放,出水中硝态氮浓度很高。为了提高脱氮率,减少出水中硝态氮含量,需要提高硝态液的回流比;而提高硝态液的回流比,一方面造成能耗增加,另一方面造成缺氧池的DO升高,影响反硝化速率。所以,采用一级缺氧/好氧的总脱氮率最高在75%左右。为了出水总氮达标,需要采用多级缺氧/好氧工艺串联,流程很长,增加了工程投资和场地空间。与传统前置反硝化或短程硝化反硝化工艺相比,本发明方法中缺氧活性污泥池具有脱氮效率高、流程简单、占地少等优点。虽然反硝化所需的碳源全部依靠外加碳源,其费用与高级氧化法或二级缺氧/好氧相比更低。

[0035] 反应器末端采用超滤膜池组件不仅可得到优质出水,还可以提高反应器内污泥浓度,延长污泥泥龄(SRT),使污泥负荷更低,有利于优势菌种的繁殖富集,提高反应速率。

[0036] 有有毒性、高含氮化工污水采用本发明的耦合膜生物处理工艺及反应器处理,具有去除效率高,抗冲击能力强,出水COD、氨氮和总氮均可稳定达标;不使用氧化剂和催化剂,运行成本低,无二次污染;反应器为一体化结构,节省占地以及减少混合液和污泥回流所需的能耗,工程投资低;处理流程简单、操作维护方便等优点,具有很好的实用价值,取得了较好的技术效果。

附图说明

[0037] 图1是本发明系统的结构和处理流程示意图;

[0038] 图中A、有毒性、高含氮化工污水;B、营养盐;C、碳源;D、处理后的水;E、剩余污泥;1、污泥回流泵;2、栅网;3、悬浮液回流装置;4、潜水搅拌机;5、超膜组件;6、出水泵。

具体实施方式

[0039] 本发明中生物耦合膜生物反应器(CCMBR)结构如图1所示:包括依次串联的:

[0040] 生物选择池7,用于对有毒性、高含氮化工污水A处理过程微生物进行适应性筛选并对有毒性、高含氮化工污水A进行初级处理;

[0041] 悬浮填料氧化池8,使有益微生物着床并繁殖,降解经生物选择池7处理后污水中特征污染物;

[0042] 好氧活性污泥池9,使经悬浮填料氧化池8处理后污水中有机物降解及氨氮的硝化;

[0043] 缺氧活性污泥池10,使反硝化细菌快速将硝态氮转化为 N_2 逸出;

[0044] 本发明中所述好氧活性污泥池9及缺氧活性污泥池10中均安装有悬浮液回流装置3。

[0045] 膜池11,用于将污泥及水分离,将污泥及水分别排出,并起到降解反硝化剩余碳源的作用;

[0046] 生物选择池7与悬浮填料氧化池8、好氧活性污泥池9、缺氧活性污泥池10连通,所述生物选择池7与悬浮填料氧化池8、好氧活性污泥池9、缺氧活性污泥池10和膜池11耦合成为一体化膜生物反应器。

[0047] 生物选择池7处理的污水进入悬浮填料氧化池8:该悬浮填料氧化池8内填充大比表面积的悬浮填料,悬浮填料氧化池8池底安装中孔曝气器,控制溶解氧量大于4mg/L,悬浮填料氧化池8出口设置填料拦截栅网2。悬浮填料氧化池8流出的污水与从膜池11回流的活性污泥按比(0.5~1):1在安装有微孔曝气器的好氧活性污泥池9中混合,所述好氧活性污泥池9的污泥浓度为5~8g/L,溶解氧量为2~3mg/L。

[0048] 好氧活性污泥池9排出的硝态液进入安装有潜水搅拌机4的缺氧活性污泥池10中,按照硝态液中总氮浓度的4倍浓度投加甲醇或乙酸钠或葡萄糖作为碳源C,并控制溶解氧量小于0.5mg/L。

[0049] 缺氧活性污泥池10流出物进入膜池11,膜池11内安装浸没式超滤膜组件5,超滤膜组件5为中空膜或平板膜。膜池底部和膜组件底部均安装有曝气器;利用出水泵6将处理后的水D从膜组件的出水口抽出,膜池11内的活性污泥由污泥回流泵1回流到所述的好氧活性污泥池9和或悬浮填料氧化池8,部分剩余污泥E排出有毒性、高含氮化工污水耦合膜生物处理反应器。

[0050] 本发明中,可根据实际情况,向生物选择池7中加入营养盐B以满足微生物繁殖所需的微量元素。

[0051] 实施例1

[0052] 某湿法腈纶生产污水,处理能力为150m³/h,经过中和及混凝气浮去除悬浮物后的水质:COD:1000mg/L,总氮:115mg/L,氨氮:15mg/L,丙烯腈:80mg/L,硫氰酸钠:100mg/L。

[0053] 处理工艺及反应器结构如图1所示,采用的耦合膜生物反应器(CCMBR)为钢筋混凝土结构。

[0054] 悬浮填料氧化池、好氧活性污泥池、缺氧活性污泥池和膜池分别进行2~4周的污泥接种和驯化后,腈纶污水依次进入生物选择池、悬浮填料氧化池、好氧活性污泥池、缺氧活性污泥池和膜池,最终出水从膜池的超滤膜组件抽出。

[0055] 生物选择池作为混合预曝气池,腈纶生产污水与好氧活性污泥池末端回流的悬浮液混合,采用空气提升器实现回流,回流比取5,利用压缩空气搅拌混合;按C:P为200:1投加磷盐,加碱液控制好氧活性污泥池的pH值为7.5~8.1。

[0056] 生物选择池出水进入悬浮填料氧化池,池内悬浮填料填充率为35%,填料表面有机负荷(SALR)为15g/m²d,悬浮填料比表面积500m²/m³,DO控制在4~5mg/L;悬浮填料氧化池末端混合液通过隔墙的过流孔进入好氧活性污泥池,过流孔上设置栅网拦截填料。

[0057] 混合液进入好氧活性污泥池后与从膜池回流的污泥混合,控制回流比为75%,污泥浓度约5gMLSS/L,末端DO约2mg/L,设计有机物去除负荷为0.18kgCOD/kgMLSS.d,硝化负荷为0.04kgNH₃-N/kgMLSS.d。

[0058] 好氧活性污泥池末端的硝态液进入缺氧活性污泥池,反硝化负荷取0.50kgTN/m³.d,按照进水总氮浓度的4倍投加甲醇约300mg/L,控制DO在0.5mg/L以下,池内安装潜水

搅拌机。

[0059] 缺氧活性污泥池的流出物重力流进入膜池,膜池内安装浸没式中空超滤膜组件。膜池的水力停留时间(HRT)为2.5h,超滤膜通量为 $\sim 17\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$,需要MBR超滤膜总面积为 8823m^2 ,按标准的MBR组件膜面积 $1500\text{m}^2/\text{组}$,共需6组MBR组件,分为3列,每列2组MBR组件,每列配套一台出水量为 $75\text{m}^3/\text{h}$ 的变频抽吸泵。超滤膜出水水质为: $\text{COD}\leq 80\text{mg}/\text{L}$, $\text{TN}\leq 25\text{mg}/\text{L}$, $\text{NH}_3\text{-N}\leq 5\text{mg}/\text{L}$,其它指标也均满足《石油化学工业污染物排放标准》GB 31571-2015排放要求。设置2台 $150\text{m}^3/\text{h}$ 污泥回流泵,变频控制。部分剩余污泥从污泥泵出口总管排出系统。

[0060] 出水COD基本属于不可生化降解的COD,若要求 $\text{COD}\leq 60\text{mg}/\text{L}$,可在该反应器后增设臭氧催化氧化池。

[0061] 本实例1的运行费用统计如下:

[0062] 营养盐和碱液费用约 $0.1\text{元}/\text{m}^3$;甲醇投加量约 $300\text{mg}/\text{L}$,单价按1800元/吨计,甲醇费用为 $0.54\text{元}/\text{m}^3$;曝气风机、搅拌机和泵的电耗约 $2\text{kW}/\text{m}^3$ 污水,单价按 $0.7\text{元}/\text{kWh}$ 计,电费为 $1.4\text{元}/\text{m}^3$;MBR膜按5年更换周期,更换费用约 $0.52\text{元}/\text{m}^3$:

[0063] 总直接运行费用 $=0.1+0.54+1.4+0.52=2.56\text{元}/\text{m}^3$ 。

[0064] 实施例2

[0065] 某丙烯腈装置生产污水,处理能力为 $50\text{m}^3/\text{h}$,进水水质为COD:

[0066] $3500\text{mg}/\text{L}$,总氮: $280\text{mg}/\text{L}$,氨氮: $80\text{mg}/\text{L}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$: $12\text{mg}/\text{L}$,丙烯腈: $100\text{mg}/\text{L}$,吡啶类: $600\text{mg}/\text{L}$ 。

[0067] 处理工艺及反应器结构如图1所示,采用的耦合膜生物反应器(CCMBR)为钢筋混凝土结构。

[0068] 悬浮填料氧化池、好氧活性污泥池、缺氧活性污泥池和膜池分别进行2~4周的污泥接种和驯化后,丙烯腈污水依次进入生物选择池、悬浮填料氧化池、好氧活性污泥池、缺氧活性污泥池和膜池,最终出水从膜池的超滤膜组件抽出。

[0069] 生物选择池作为水解酸化池,丙烯腈污水与缺氧活性污泥池末端回流的悬浮液混合,采用潜水推流器实现回流,回流比取3,HRT为8h;按C:P为200:1投加磷盐,加碱液控制好氧活性污泥池的pH值为7.5~8.1。

[0070] 悬浮填料氧化池内悬浮填料填充率为50%,填料的SALR为 $15\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$,悬浮填料比表面积 $500\text{m}^2/\text{m}^3$,DO控制在5~6mg/L;悬浮填料氧化池末端混合液通过隔墙的过流孔进入好氧活性污泥池,过流孔上设置填料拦截栅网。

[0071] 混合液进入好氧活性污泥池后与从膜池回流的污泥混合,回流比为100%;控制池内污泥浓度约 $6\text{gMLSS}/\text{L}$,末端DO约 $2\text{mg}/\text{L}$,有机物去除负荷取 $0.20\text{kgCOD}/\text{kgMLVSS}\cdot\text{d}$,硝化负荷取 $0.04\text{kgNH}_3\text{-N}/\text{kgMLVSS}\cdot\text{d}$ 。

[0072] 好氧活性污泥池末端的硝态液进入缺氧活性污泥池,反硝化速率取 $0.85\text{kgTN}/\text{m}^3\cdot\text{d}$,按照进水总氮浓度的4倍投加甲醇,投加量约 $800\text{mg}/\text{L}$,DO应控制 $0.5\text{mg}/\text{L}$ 以下,池内安装潜水搅拌机。

[0073] 缺氧活性污泥池的流出物重力流进入膜池,膜池内安装浸没式中空超滤膜组件。膜池的设计HRT为4h,超滤膜通量为 $\sim 15\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$,需要MBR超滤膜总面积为 3333m^2 ,按标准的MBR组件膜面积 $1500\text{m}^2/\text{组}$,共需3组MBR组件,分为3列,每列1组MBR组件,每列配套一台出水量为 $25\text{m}^3/\text{h}$ 的变频控制的抽吸泵。超滤膜出水水质为: $\text{COD}\leq 100\text{mg}/\text{L}$, $\text{TN}\leq 40\text{mg}/\text{L}$, $\text{NH}_3\text{-N}\leq$

8mg/L,其它指标也均满足《石油化学工业污染物排放标准》GB 31571-2015的要求。设置2台50m³/h污泥回流泵,变频控制。部分剩余污泥从污泥泵出口总管排出系统。

[0074] 丙烯腈污水中含有较高不可生化降解的COD,若要求COD≤60mg/L,可在该反应器后增设臭氧催化氧化池。

[0075] 本实例2运行费用统计如下:

[0076] 营养盐和碱液费用约0.25元/m³;甲醇投加量约800mg/L,单价按1800元/吨计,甲醇费用为1.44元/m³;曝气风机、搅拌机和泵的电耗约3.8kW/m³污水,单价按0.7元/kWh计,电费为2.66元/m³;MBR膜按5年更换周期,更换费用约0.54元/m³:

[0077] 总直接运行费用=0.25+1.44+2.66+0.54=4.89元/m³。

[0078] 实施例3

[0079] 某焦化废水,处理能力为100m³/h,经过脱酚、蒸氨、脱氰预回收酚钠盐、液氨和氰化物后,污水水质为COD:3000mg/L,氨氮:300mg/L,酚:300mg/L,氰根:小于20mg/L。

[0080] 处理工艺及反应器结构如图1所示,采用的耦合膜生物反应器(CCMBR)为钢筋混凝土结构。

[0081] 悬浮填料氧化池、好氧活性污泥池、缺氧活性污泥池和膜池分别进行2~4周的污泥接种和驯化后,腈纶污水依次进入生物选择池、悬浮填料氧化池、好氧活性污泥池、缺氧活性污泥池和膜池,最终出水从膜池的超滤膜组件抽出。

[0082] 生物选择池作为水解酸化池,焦化废水与缺氧活性污泥池末端回流的悬浮液混合,采用污水泵实现回流,回流比取4,HRT为6h;按C:P为200:1投加磷盐,加碱液控制好氧活性污泥池的pH值为7.5~8.1。

[0083] 生物选择池出水进入悬浮填料氧化池,池内悬浮填料的填充率为55%,SALR为25g/m².d,比表面积为800m²/m³,DO控制在4~5mg/L;悬浮填料氧化池末端混合液通过隔墙过流孔进入好氧活性污泥池,过流孔上设置栅网拦截填料。

[0084] 混合液进入好氧活性污泥池后与从膜池回流的污泥混合,控制回流比为100%,污泥浓度约6.5gMLSS/L,末端DO约2mg/L,设计有机物去除负荷为0.17kgCOD/kgMLSS.d,硝化负荷为0.05kgNH₃-N/kgMLSS.d。

[0085] 好氧活性污泥池末端的硝态液进入缺氧活性污泥池,反硝化负荷取0.70kgTN/m³.d,按照进水总氮浓度的4倍投加甲醇约800mg/L,控制DO在0.5mg/L以下,池内安装潜水搅拌机。

[0086] 缺氧活性污泥池的流出物重力流进入膜池,膜池内安装浸没式中空超滤膜组件。膜池的水力停留时间(HRT)为4h,超滤膜通量为~17L/m².h,需要MBR超滤膜总面积为5882m²,按标准的MBR组件膜面积750m²/组,共需8组MBR组件,分为4列,每列2组MBR组件,每列配套一台出水量为35m³/h的变频抽吸泵。超滤膜出水水质为:COD≤80mg/L,TN≤20mg/L,NH₃-N≤10mg/L,满足《炼焦化学工业污染物排放标准》GB16171-2012排放要求。设置2台100m³/h污泥回流泵,变频控制。部分剩余污泥从污泥泵出口总管排出系统。

[0087] 本实例3的运行费用统计如下:

[0088] 营养盐和碱液费用约0.2元/m³;甲醇投加量约800mg/L,单价按1800元/吨计,甲醇费用为1.44元/m³;曝气风机、搅拌机和泵的电耗约3.5kW/m³污水,单价按0.7元/kWh计,电费为2.45元/m³;MBR膜按5年更换周期,更换费用约0.53元/m³,总直接运行费用=0.2+1.44+

$2.45+0.53=4.62$ 元/ m^3 。

[0089] 实施例4

[0090] 某煤化工废水,处理能力为 $400m^3/h$,经过混凝气浮或混凝沉淀去除石油类和悬浮物的污水水质为COD:1500mg/L,氨氮:120mg/L,总氮:150mg/L,酚类:100mg/L,氰根:小于10mg/L。

[0091] 采用的耦合膜生物反应器(CCMBR)为钢筋混凝土结构。

[0092] 悬浮填料氧化池、好氧活性污泥池、缺氧活性污泥池和膜池分别进行2~4周的污泥接种和驯化后,污水依次进入生物选择池、悬浮填料氧化池、好氧活性污泥池、缺氧活性污泥池和膜池,最终出水从膜池的超滤膜组件抽出。

[0093] 生物选择池作为混合预曝气池,污水与好氧活性污泥池末端回流的悬浮液混合,采用潜水搅拌机实现回流,回流比取10,利用压缩空气搅拌混合;按C:P为200:1投加磷盐,加碱液控制好氧活性污泥池的pH值为7.5~8.1。

[0094] 生物选择池出水进入悬浮填料氧化池,池内悬浮填料的填充率为40%,SALR为 $20g/m^2 \cdot d$,比表面积为 $800m^2/m^3$,DO控制在4~5mg/L;悬浮填料氧化池末端混合液通过隔墙的过流孔进入好氧活性污泥池,过流孔上设置栅网拦截填料。

[0095] 混合液进入好氧活性污泥池后与从膜池回流的污泥混合,控制回流比为50%,污泥浓度约5gMLSS/L,末端DO约2mg/L,设计有机物去除负荷为 $0.16kgCOD/kgMLSS \cdot d$,硝化负荷为 $0.04kgNH_3-N/kgMLSS \cdot d$ 。

[0096] 好氧活性污泥池末端的硝态液进入缺氧活性污泥池,反硝化负荷取 $0.55kgTN/m^3 \cdot d$,按照进水总氮浓度的4倍投加乙酸钠约900mg/L,控制DO在0.5mg/L以下,池内安装潜水搅拌机。

[0097] 缺氧活性污泥池的流出物重力流进入膜池,膜池内安装浸没式中空超滤膜组件。膜池的水力停留时间(HRT)为4.5h,超滤膜通量为 $\sim 17L/m^2 \cdot h$,需要MBR超滤膜总面积为 $23530m^2$,按标准的MBR组件膜面积 $1500m^2/组$,共需16组MBR组件,分为4列,每列4组MBR组件,每列配套一台出水量为 $135m^3/h$ 的变频抽吸泵。超滤膜出水水质为:COD $\leq 60mg/L$,TN $\leq 30mg/L$,NH₃-N $\leq 5mg/L$,满足《石油化学工业污染物排放标准》GB31571-2015排放要求。设置2台 $400m^3/h$ 污泥回流泵,变频控制。部分剩余污泥从污泥泵出口总管排出系统。

[0098] 本实例4的运行费用统计如下:

[0099] 营养盐和碱液费用约 0.16 元/ m^3 ;乙酸钠投加量约900mg/L,单价按2500元/吨计,乙酸钠费用为 2.25 元/ m^3 ;曝气风机、搅拌机和泵的电耗约 $1.8kW/m^3$ 污水,单价按 0.7 元/kWh计,电费为 1.26 元/ m^3 ;MBR膜按5年更换周期,更换费用约 0.52 元/ m^3 ,总直接运行费用= $0.16+2.25+1.26+0.52=4.19$ 元/ m^3 。

[0100] 以上仅为本发明的较佳实施例而已,并非用来限定本发明的实施范围,即凡依本发明申请专利范围的内容所作的等效变化与修饰,都应为本发明的技术范畴。

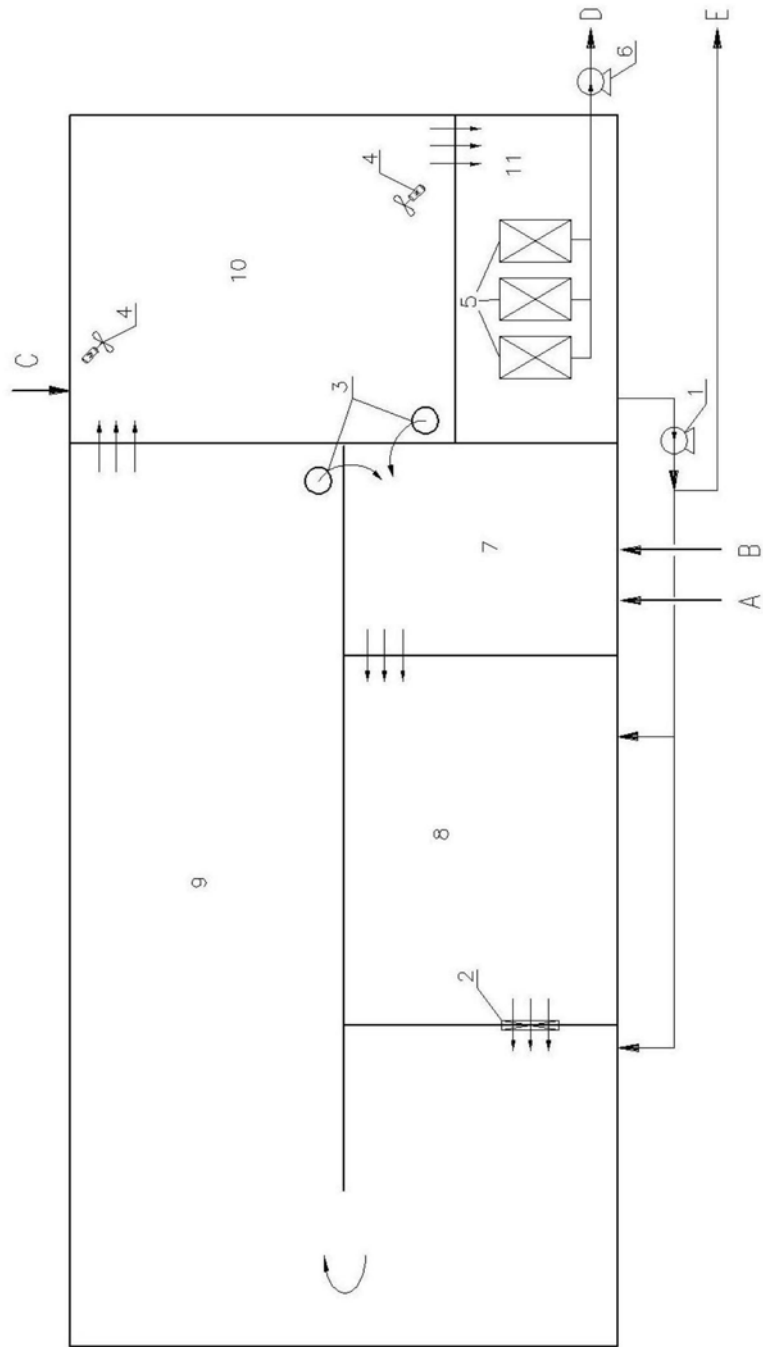


图1