发明名称
增强生物水处理的方法

摘要
提供一种在生物水处理工艺中用于处理水的混合物，其包含基于有机物质的絮凝剂、微量营养素和聚合物。所述絮凝剂、微量营养素和聚合物以预定的比例混合，以增强所述生物水处理。所述混合物特别适合于增强颗粒的絮凝、减少膜生物反应器中膜面上的结垢、在生物处理体系中促进磷和/或氮生物有机体吸收、在生物水处理体系中提高生物有机体和/或絮凝物的生物活性，和促进膜生物反应器中的通量。
1. 一种在生物水处理工艺中用于处理水的混合物，包含：
   基于有机物质的絮凝剂；
   微量营养素；和
   聚合物；
   其中所述絮凝剂、所述微量营养素和所述聚合物以预定的比例混合以增强所述生物水处理。
2. 根据权利要求1的用于处理水的混合物，其中所述絮凝剂、所述微量营养素和所述聚合物以协同量加入所述水中以增强所述生物水处理。
3. 根据权利要求1或权利要求2的用于处理水的混合物，其中所述混合物包含20-60重量份所述絮凝剂、4-8重量份所述微量营养素和1-5重量份所述聚合物。
4. 根据前述权利要求任一项的用于处理水的混合物，其中所述絮凝剂以8-17mg/升水的量提供，所述微量营养素以0.2-1mg/升水的量提供，和所述聚合物以1.5-3mg/升水的量提供。
5. 根据前述权利要求任一项的用于处理水的混合物，其中所述絮凝剂可生物降解。
6. 根据前述权利要求任一项的用于处理水的混合物，其中所述絮凝剂是天然基于有机物质的絮凝剂。
7. 根据前述权利要求任一项的用于处理水的混合物，其中所述絮凝剂是基于淀粉的絮凝剂。
8. 根据前述权利要求任一项的用于处理水的混合物，其中所述微量营养素包含选自铁、锌、钠、镁和锰盐的盐。
9. 根据权利要求8的用于处理水的混合物，其中所述微量营养素包含多种无机盐。
10. 根据权利要求8或权利要求9的用于处理水的混合物，其中所述微量营养素包含氯化铁（FeCl₃）、硫酸镁（MgSO₄）、硫酸钠（Na₂SO₄）、硫酸锌（ZnSO₄）和氯化锰（MnCl₂）中的一种或多种。
11. 根据权利要求1-7任一项的用于处理水的混合物，其中所述微量营养素包含酵母。
12. 根据前述权利要求任一项的用于处理水的混合物，其中所述聚合物是天然存在的聚合物。
13. 根据前述权利要求任一项的用于处理水的混合物，其中所述聚合物是壳聚糖。
14. 一种用于生物水处理工艺的试剂，所述试剂包含：
   微量营养素；和
   天然存在的聚合物；
   其中所述试剂与絮凝剂以协同量加入所述工艺。
15. 根据权利要求14的试剂，其中所述试剂在所述絮凝剂之前或者与其同时加入所述工艺。
16. 根据权利要求14或权利要求15的试剂，其中所述试剂包含4-8重量份所述微量营养素和1-5重量份所述聚合物，并且与20-60重量份所述絮凝剂一起施用。
17. 根据权利要求14-16任一项的试剂，其中聚合物/微量营养素比例为0.2/1.5mg至1/3mg/升处理的水。
18. 根据权利要求14-17任一项的试剂，其中所述微量营养素包含选自铁、锌、钠、镁和
权利要求书

锰盐的盐。

19. 根据权利要求 18 的试剂，其中所述微量元素包含多种无机盐。

20. 根据权利要求 18 或权利要求 19 的试剂，其中所述微量元素包含氯化铁 (FeCl₃)、硫酸镁 (MgSO₄)、硫酸钠 (Na₂SO₄)、硫酸锌 (ZnSO₄) 和氯化锰 (MnCl₂) 中的一种或多种。

21. 根据权利要求 14-17 任一项的试剂，其中所述微量元素包含酵母。

22. 根据权利要求 14-21 任一项的试剂，其中所述聚合物是天然存在的聚合物。

23. 根据权利要求 14-22 任一项的试剂，其中所述聚合物是壳聚糖。

24. 一种生物水处理体系，包含：

基于有机物质的絮凝剂；

微量元素；和

聚合物。

所述絮凝剂、所述微量元素和所述聚合物以预定的协同比例混合并且在生物水处理工艺中加入到水中。

25. 根据权利要求 24 的生物水处理体系，其中所述絮凝剂、微量元素和聚合物在加入水处理工艺前以所述预定的协同比例一起混合。

26. 根据权利要求 24 的生物水处理体系，其中所述絮凝剂、微量元素和聚合物在所述水处理工艺中混合。

27. 根据权利要求 24-26 任一项的生物水处理体系，其中所述生物水处理工艺包括膜生物反应器。

28. 根据权利要求 24-26 任一项的生物水处理体系，其中所述生物水处理工艺包括浸没的海绵。

29. 根据权利要求 24-26 任一项的生物水处理体系，其中所述生物水处理工艺包括浸没的膜生物反应器。

30. 根据权利要求 24-29 任一项的生物水处理体系，其中包含 20-60 重量份所述絮凝剂、4-8 重量份所述微量元素和 1-5 重量份所述聚合物。

31. 根据权利要求 24-30 任一项的生物水处理体系，其中所述絮凝剂以 8-17mg/升水的量提供，所述微量元素以 0.2-1mg/升水的量提供，和所述聚合物以 1.5-3mg/升水的量提供。

32. 根据权利要求 24-31 任一项的生物水处理体系，其中所述絮凝剂可生物降解。

33. 根据权利要求 24-32 任一项的生物水处理体系，其中所述絮凝剂是天然基于有机物质的絮凝剂。

34. 根据权利要求 33 的生物水处理体系，其中所述絮凝剂是基于淀粉的絮凝剂。

35. 根据权利要求 24-34 任一项的生物水处理体系，其中所述微量元素包含选自铁、锌、钠、镁和锰盐的盐。

36. 根据权利要求 35 的生物水处理体系，其中所述微量元素包含多种无机盐。

37. 根据权利要求 35 或权利要求 36 的生物水处理体系，其中所述微量元素包含氯化铁 (FeCl₃)、硫酸镁 (MgSO₄)、硫酸钠 (Na₂SO₄)、硫酸锌 (ZnSO₄) 和氯化锰 (MnCl₂) 中的一种或多种。

38. 根据权利要求 24-34 任一项的生物水处理体系，其中所述微量元素包含酵母。
39. 根据权利要求 24-38 任一项的生物水处理体系，其中所述聚合物是天然存在的聚合物。

40. 根据权利要求 24-39 任一项的生物水处理体系，其中所述聚合物是壳聚糖。

41. 一种处理水的生物方法，包括以下步骤：
   将微量营养素、聚合物和基于有机物质的絮凝剂以预定的协同比例加入需要处理的水中，和
   使所得的处理水形成絮凝物。

42. 根据权利要求 41 的处理水的生物方法，进一步包括从所述水中除去所述絮凝物。

43. 根据权利要求 41 或权利要求 42 的处理水的生物方法，其中所述微量营养素、所述聚合物和所述基于有机物质的絮凝剂分别加入所述水中。

44. 根据权利要求 41 或权利要求 42 的处理水的生物方法，其中所述微量营养素和/或所述聚合物在所述絮凝剂之前或者与其同时加入。

45. 根据权利要求 41 或权利要求 42 的处理水的生物方法，其中所述微量营养素、所述聚合物和所述基于有机物质的絮凝剂在加入所述水中之前一起混合。

46. 根据权利要求 41-45 任一项的处理水的生物方法，其中将 20-60 重量份所述絮凝剂、4-8 重量份所述微量营养素和 1-5 重量份所述聚合物加入所述水中。

47. 根据权利要求 41-46 任一项的处理水的生物方法，其中所述絮凝剂以 8-17mg/升水的量提供，所述微量营养素以 0.2-1mg/升水的量提供，和所述聚合物以 1.5-3mg/升水的量提供。

48. 根据权利要求 41-47 任一项的处理水的生物方法，其中所述絮凝剂可生物降解。

49. 根据权利要求 41-48 任一项的处理水的生物方法，其中所述絮凝剂是天然基于有机物质的絮凝剂。

50. 根据权利要求 49 的处理水的生物方法，其中所述絮凝剂是基于淀粉的絮凝剂。

51. 根据权利要求 41-50 任一项的处理水的生物方法，其中所述微量营养素包含选自铁、锌、钠、镁和锰盐的盐。

52. 根据权利要求 51 的处理水的生物方法，其中所述微量营养素包含多种无机盐。

53. 根据权利要求 51 或权利要求 52 的处理水的生物方法，其中所述微量营养素包含氯化铁（FeCl₃）、硫酸镁（MgSO₄）、硫酸钠（Na₂SO₄）、硫酸铁（ZnSO₄）和氯化锰（MnCl₂）中的一种或多种。

54. 根据权利要求 41-50 任一项的处理水的生物方法，其中所述微量营养素包含酵母。

55. 根据权利要求 41-54 任一项的处理水的生物方法，其中所述聚合物是天然存在的聚合物。

56. 根据权利要求 55 的处理水的生物方法，其中所述聚合物是壳聚糖。

57. 一种增强基于有机物质的絮凝剂在水的生物处理中的效率的方法，所述方法包括在絮凝剂加入水中之前或者同时，将所述絮凝剂与协同量的微量营养素和聚合物合并。

58. 根据权利要求 57 所述的方法，其中将所述微量营养素和聚合物与所述基于有机物质的絮凝剂在用于处理所述水的生物水处理设备中进行合并。

59. 一种在生物水处理工艺中改性通过使用絮凝剂制得的絮凝物的方法，包括：
   将所述絮凝剂、微量营养素和聚合物分别或者同时地以预定的协同比例加入需要处理
的水中。

60. 根据权利要求 59 的改性絮凝剂的方法，其中所述特性是所述絮凝剂的尺寸、生物活性、密度、沉降速率、粘度、表面性能、污泥体积指数（SVI）和区域沉降速率（ZSV）中的一个或多个。

61. 权利要求 59 或权利要求 60 的改性絮凝剂的方法，其中将 20~60 重量份所述絮凝剂、4~8 重量份所述微量营养素和 1~5 重量份所述聚合物加入所述水中。

62. 根据权利要求 59~61 任一项的改性絮凝剂的方法，其中所述絮凝剂以 8~17mg/升处理的水的量提供，所述微量营养素以 0.2~1mg/升处理的水的量提供，所述聚合物以 1.5~3mg/升处理的水的量提供。

63. 根据权利要求 59~62 任一项的改性絮凝剂的方法，其中所述絮凝剂可生物降解。

64. 根据权利要求 59~63 任一项的改性絮凝剂的方法，其中所述絮凝剂是天然基于有机物质的絮凝剂。

65. 根据权利要求 64 的改性絮凝剂的方法，其中所述絮凝剂是基于淀粉的絮凝剂。

66. 根据权利要求 59~65 任一项的改性絮凝剂的方法，其中所述微量营养素包含选自铁、锌、钠、镁和锰的盐。

67. 根据权利要求 66 的改性絮凝剂的方法，其中所述微量营养素包含多种无机盐。

68. 根据权利要求 66 或权利要求 67 的改性絮凝剂的方法，其中所述微量营养素包含氯化铁（FeCl₃）、硫酸镁（MgSO₄）、硫酸钠（Na₂SO₄）、硫酸锌（ZnSO₄）和氯化锰（MnCl₂）中的一种或多种。

69. 根据权利要求 59~65 任一项的改性絮凝剂的方法，其中所述微量营养素包含酵母。

70. 根据权利要求 59~69 任一项的改性絮凝剂的方法，其中所述聚合物是天然存在的聚合物。

71. 根据权利要求 70 的改性絮凝剂的方法，其中所述聚合物是壳聚糖。

72. 一种处理水的方法，包括以下步骤：

将基于有机物质的絮凝剂、微量营养素和聚合物加入所述水中；

其中所述絮凝剂、所述微量营养素和所述聚合物以预定的协同比例混合到所述水中，以增强颗粒在所述水中的絮凝。

73. 一种处理水的方法，包括以下步骤：

将基于有机物质的絮凝剂、微量营养素和聚合物加入所述水中；

其中所述絮凝剂、所述微量营养素和所述聚合物以预定的协同比例混合到所述水中，以减少用于处理所述水的膜生物反应器中膜表面上的结垢。

74. 一种处理水的方法，包括以下步骤：

将基于有机物质的絮凝剂、微量营养素和聚合物加入所述水中；

其中所述絮凝剂、所述微量营养素和所述聚合物以预定的协同比例混合到所述水中，以在用于处理所述水的生物处理体系中提高磷和/或氯被生物有机体吸收。

75. 一种处理水的方法，包括以下步骤：

将基于有机物质的絮凝剂、微量营养素和聚合物加入所述水中；

其中所述絮凝剂、所述微量营养素和所述聚合物以预定的协同比例混合到所述水中，以在用于处理所述水的生物处理体系中提高生物有机体和/或絮凝物的生物活性。
76. 一种处理水的方法，包括以下步骤：
将基于有机物质的絮凝剂、微量营养素和聚合物加入所述水中；
其中所述絮凝剂、所述微量营养素和所述聚合物以预定的协同比例混合到所述水中，
以促进用于处理所述水的膜生物反应器中的通量。
增强生物水处理的方法

发明领域
[0001] 本发明涉及特别地但不仅仅是使用生物处理体系例如膜生物反应器的生物水和废水处理。然而，将理解本发明不限于该特定应用领域。
[0002] 贯穿本文献使用的术语“水”包括进行处理或者需要处理的任何水，特别是但不仅仅是工业和城市废水、灰水、黑水、生活和农业废水等。
[0003] 发明背景
[0004] 贯穿本说明书的现有技术的任何论述将无论如何不被看作是认可该现有技术被广泛已知或者形成本领域的普通公知常识的一部分。
[0005] 生物处理是水处理工业中的公知技术。细菌和其它微生物通过吸收致污物而用于处理水中的致污物。例如，活化污泥是生物水处理中普遍使用的工艺。将空气通入水以生长生物絮凝剂，其用于减少废物的有机含量。活性污泥是水中除去污染物的常见方法。工艺特别用于生活废物（污水）的处理。
[0006] 在活化污泥工艺中，在敞开的充气池中使大量空气鼓泡通过含有溶解的有机物质的废水。体系中存在的细菌和其它微生物类型需要氧气以存活、生长和繁殖，以使得消耗废物中溶解的有机“食物”或污染物。当废物被充分处理时，过量的废物（混合液）排出沉降池。上清液因此流出，在排出之前进行进一步处理。沉降的物质-污泥可以返回充气系统的头部以使进入池中的新废物重新接种。余下的污泥在抛弃前进一步处理。
[0007] 术语“活化污泥”是指在原水或沉降的水（除去可沉降的絮凝物后絮凝的水）中通过在溶解的氧存在下在充气池中有机物生长产生的生物有机体。活性污泥与原始污泥不同在于污泥包含许多活性有机物，其可以以进入的水为食。活性污泥工艺使用充气的废物和活性污泥的混合物。活性污泥随后通过沉降从处理的废物中分离并且可以再使用。
[0008] 在生物处理中，活化污泥充当生物絮凝剂。据信污泥中的生物有机体分泌化学物质，所述化学物质有助于造成水中的小颗粒凝结（粘结在一起），并且变得更容易，由此从液体中沉降下来。在水处理操作中，使用絮凝工艺使悬浮固体从水中分离。絮凝是聚合物化合物在颗粒之间形成连接并且将颗粒粘合成大的凝聚物的行为。聚合物链段吸附在不同颗粒上并且有助于颗粒凝结。一旦悬浮的颗粒絮凝成较大的颗粒，它们通常可以通过沉降从液体中除去，只要在悬浮物质与液体之间存在足够的密度差。这些颗粒也可以通过介质过滤、精滤或浮选除去或分离。絮凝反应不仅增加颗粒尺寸使它们更快沉降，而且影响絮凝剂的物理性质，使得这些颗粒较多凝胶状并且因此更容易脱水。
[0009] 絮凝剂总的被分类成无机絮凝剂，有机合成聚合物絮凝剂和天然存在的生物聚合物絮凝剂。由于低成本、容易处理和高效率，有机合成聚合物絮凝剂与无机絮凝剂一起使用。然而，在降解期间这些絮凝剂可能产生环境和健康风险。另外，聚合物絮凝剂不是生物降解，这是与它们的应用相关的另一个显著缺陷。因此，优选具有较低生物影响的可生物降解的天然存在的絮凝剂。这在一些应用例如水回收和再使用中特别如此。
[0010] 然而，由于较低的絮凝能力，天然存在的生物聚合物絮凝剂在水处理应用中不太受欢迎。这些包括低电荷密度、低分子量和对生物降解的较高易受性。
[0011] 在 US 6,531,531 中公开一种絮凝剂组合物，其中将包含无机絮凝剂的亲水聚合物分散体用于减少所得的絮凝剂颗粒的水含量。该发明的另一个目的在于减少处理水后得到的污泥饼的水含量。US 6,531,531 的聚合物分散体包含于阴离子和阳离子单体聚合的丙烯酰胺，阴离子盐，无机絮凝剂例如硫酸铵、氯化铵等。非离子表面活性剂和稳定剂的络合混合物。尽管上述混合物可以有效地使得到的絮凝剂颗粒和所得的污泥饼脱水，但混合物中使用的合成化合物在降解期间仍然可能造成环境风险并且不可生物降解。

[0012] 有效的天然絮凝剂产品在需氧和厌氧生物废水处理工艺中特别优选。用于这些工艺中的生物有机体对合成化学物质的加入敏感，并且通常可能由于加入这些化学物质而被杀灭。US 7,048,859 公开了一种使用有机聚合物与阴离子无机胶体使生物固体絮凝，使生物固体从含水进料流中分离的方法。然而，在该情形下生物致污物例如蛋白质从进料流中除去，但公开的废水处理工艺仅采用絮凝，没有提及生物处理工艺。所述有机聚合物也是一种聚丙烯酰胺基化合物，其可以合成并且遭受上述缺陷。另外，无机胶体选自包含二氧化硅的化合物。尽管二氧化硅作为微量矿物天然存在于水中，但就任何上游附近处理工艺的结垢而言，二氧化硅也可能存在显著问题。

[0013] 生物废水处理工艺可与另外的处理步骤，例如膜过滤组合。该组合已知为膜生物反应器或“MBR”。伴随着 MBR 技术的关键挑战是膜本身结垢。膜在生物反应器中的废水与处理的滤液之间充当物理阻隔。膜孔允许水通过，同时阻止悬浮的固体材料，微生物等免于被带入滤液。大量研究和开发尝试已经用于制备防止或减少结垢的膜材料，和设计减少结垢影响的 MBR 体系。然而，对于工业而言膜结垢仍然是主要问题，这需要各种维护和操作介入。这包括频繁的膜反洗、化学和物理清洗，或者间歇的泵关闭。另外，由于减小临界工作通量，结垢限制了 MBR 设备的容量，这反过来意味着 MBR 设备通常在小于最佳的容量下工作。

[0014] MBR 工作者的净效应是用于反冲洗的能量应用、维护和材料而言显著的成本处罚，减少的膜寿命和表现不佳的设备或设计中的多余，伴随着增加的资金支出。

[0015] 用于结垢控制的常见策略包括使生物反应器中的水力条件最优化，使膜体系在临界流量以下工作、预处理进料水，或者进行空气酸化、膜反洗和清洗。替代方法涉及膜涂覆，加入多孔载体用于附着生长、通过加入添加剂使污泥絮凝，和通过吸收改性悬浮液。以前对于 MBR 混合液中的过滤能力和结垢减少，还测试了各种化学物质，包括合成或天然聚合物、金属盐、树脂、颗粒或粉末活性炭。然而，除了膜结垢控制外，化学物质加入 MBR 体系的方面例如毒性和生物降解能力以及它们对有机物和营养素除去的影响需要进一步研究。

[0016] 本发明的目的是克服或改进至少一个现有技术的缺陷，或者提供有用的替代方案。

发明内容

[0017] 根据第一方面，本发明提供一种在生物水处理工艺中用于处理水的混合物，包含

[0018] 基于有机物质的絮凝剂；

[0019] 微量营养素；和

[0020] 聚合物；
[0021] 其中所述絮凝剂、所述微量营养素和所述聚合物以预定的比例混合以增强所述生物水处理。

[0022] 所述絮凝剂、微量营养素和聚合物以预定的比例加入水以增强所述生物水处理。

[0023] 根据第二方面，该发明提供一种用于生物水处理工艺的试剂，所述试剂包含：微量营养素；和

[0024] 天然存在的聚合物；

[0025] 其中所述试剂与絮凝剂以协同量加入所述工艺。

[0026] 所述试剂优选在絮凝剂之前或与其同时加入工艺。

[0027] 根据第三方面，该发明提供生物水处理工艺，包含：

[0028] 基于有机物质的絮凝剂；

[0029] 微量营养素；和

[0030] 聚合物；

[0031] 所述絮凝剂、微量营养素和所述聚合物以预定的协同比例混合并且加入到生物水处理工艺中的水中。

[0032] 所述絮凝剂、微量营养素和聚合物可以在加入到水处理工艺前以预定的协同比例一起混合。作为选择，所述絮凝剂、微量营养素和聚合物可以在所述水处理工艺中现场混合。

[0033] 所述生物水处理工艺可以包括隔生物反应器或浸没的海绵或浸没的膜生物反应器，或它们的任意组合。

[0034] 该发明提供一种处理水的方法，包括以下步骤：

[0035] 将微量营养素、聚合物和基于有机物质的絮凝剂以预定的协同比例加入到需要处理的水中；和

[0036] 将所得的处理的水形成絮凝物。

[0037] 所述处理水的方法可以进一步包括从水中除去絮凝物。微量营养素、聚合物和基于有机物质的絮凝剂可以分别地加入水中。微量营养素和/或聚合物可以在絮凝剂之前或者与其同时加入。作为选择，微量营养素、聚合物和基于有机物质的絮凝剂在加入水之前一起混合。

[0038] 根据第五方面，该发明提供一种增强基于有机物质的絮凝剂在水的生物处理中的效率的方法，所述方法包括在絮凝剂加入水之前或者同时，将所述絮凝剂与协同量的微量营养素和聚合物组合。

[0039] 所述微量营养素和聚合物与基于有机物质的絮凝剂组合优选在用于处理水的生物水处理设备中进行。

[0040] 根据第六方面，该发明提供一种在生物水处理工艺中改性通过使用絮凝剂制得的絮凝物的方法，包括：

[0041] 与所述絮凝剂分别或者同时将微量营养素和聚合物以预定的协同比例加入到需要处理的水中。

[0042] 所述特性优选是所述絮凝物的尺寸、生物活性、密度、沉降速率、粘度、表面性能、污泥体积指数（SVI）和区域沉降速度（ZSV）中的一个或多个。

[0043] 根据第七方面，该发明提供一种处理水的方法，包括以下步骤：
将基于有机物质的絮凝剂、微量元素和聚合物加入所述水中；
其中所述絮凝剂、所述微量元素和所述聚合物以预定的协同比例混合到所述水中以增强颗粒在所述水中絮凝。
根据第十四方面，本发明提供一种处理水的方法，包括以下步骤：
将基于有机物质的絮凝剂、微量元素和聚合物加入所述水中；
其中所述絮凝剂、所述微量元素和所述聚合物以预定的协同比例混合到所述水中，以促进所述水的生物处理体系中的生物吸收。
根据第十方面，本发明提供一种处理水的方法，包括以下步骤：
将基于有机物质的絮凝剂、微量元素和聚合物加入所述水中；
其中所述絮凝剂、所述微量元素和所述聚合物以预定的协同比例混合到所述水中，以促进所述水的生物处理体系中的生物吸收。
根据第十一方面，本发明提供一种处理水的方法，包括以下步骤：
将基于有机物质的絮凝剂、微量元素和聚合物加入所述水中；
其中所述絮凝剂、所述微量元素和所述聚合物以预定的协同比例混合到所述水中，以促进所述水的生物处理体系中的生物吸收。
本发明的水处理混合物、生物水处理体系和方法优选包含 20-60 重量份絮凝剂，并且本发明的试剂也用同样的量该范围可以包括 21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、59 或 60 重量份絮凝剂或其间的任意量。本发明的水处理混合物、试剂、生物水处理体系和方法优选包含 4-8 重量份微量元素。该范围可以包括 4.5、6.7 或 8 重量份微量元素或其间的任意量。另外，本发明的水处理混合物、试剂、生物水处理体系和方法优选包含 1-5 重量份聚合物。该范围可以包括 1.2、3.4 或 5 重量份聚合物或其间的任意量。
在本发明的水处理混合物、生物水处理体系和方法中，絮凝剂优选以 8-17mg/升水的量提供，并且本发明的试剂也用同样的量。该范围可以包括 8.9、10、11、12、13、14、15、16 或 17mg/升水或其间的任意量。在本发明的水处理混合物、试剂、生物水处理体系和方法中，微量元素优选以 0.2-1mg/升水的量提供。该范围可以包括 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 或 1.0mg/升水或其间的任意量。在本发明的水处理混合物、试剂、生物水处理体系和方法中，絮凝剂优选以 1.5-3mg/升水的量提供。该范围可以包括 1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9 或 3.0mg/升水或其间的任意量。
本发明的水处理混合物、生物水处理体系和方法中的絮凝剂优选是可生物降解的。絮凝剂更优选为天然基于有机物质的絮凝剂。在优选实施方案中，絮凝剂是基于淀粉的絮凝剂。
本发明的水处理混合物、试剂、生物水处理体系和方法中的微量元素优选包含铁、锌、铜、镁和锰的盐。在优选实施方案中，微量元素优选为多种无机盐。微量元素可以包含氯化铁（FeCl₃）、硫酸镁（MgSO₄）、硫酸钠（Na₂SO₄）、硫酸锌（ZnSO₄）和氯化锰。
(MnCl₂) 中的一种或多种。在另一个实施方案中，微量元素可以包含酵母。

【0063】本发明的水处理混合物 / 试剂、生物水处理体系和方法中的聚合物优选包含天然存在的聚合物。在优选实施方案中，聚合物是壳聚糖。

【0064】在本发明的试剂中，聚合物 / 微量营养素比例包括 0.2/1.5mg 至 1/3mg/升处理的水。该范围可以包括 0.2/1.5mg、0.3/1.5mg、0.4/1.5mg 或 0.5/1.5mg (1/3) / 升处理的水，或者其间的任意量。

【0065】本发明的水处理混合物 / 试剂和工艺至少在优选形式中表现出提供相对于与生物水处理技术结合使用而言的许多关键优点。这对于生物废水处理，例如使用膜生物反应器的那些事例情况特别如此。其已经显著减少了用于膜生物反应器系统中的有机结垢和生物结垢，并且还增强了膜生物反应器中生物有机体的生物活性。该增强的生物活性导致非常高的有机、磷和氮去除速率。

【0066】本发明的优选实施方案使用天然存在的、可生物降解的基质物质的絮凝剂，并且设计成对天然环境，特别是在膜生物反应器设备的情形中对生物有机体具有最小的不利影响。水处理混合物 / 试剂的使用已经表明提高膜生物反应器体系的整体性能。根据所述混合物 / 试剂通过改良絮凝物特性例如尺寸、密度、沉降速率等有助于减少膜结垢，同时还增强 MBR 中生物有机体的食物源以增强生物有机体和絮凝物的生物活性。

【0067】附图简述

【0068】现有将仅参照附图和实施例通过例子描述本发明，其中：

【0069】图 1 说明了根据本发明实施方案，加入水处理混合物或试剂对 MBR 处理体系的参数的影响；

【0070】图 2 表示使用本发明的水处理混合物或试剂的 SMBR 体系中 DOC、NH₄-N、T-P 和 T-P 除去结果；

【0071】图 3 说明在使用和不使用本发明的水处理混合物或试剂情况下，MBR 体系中 DO 消耗、OUR、膜结垢和总的氮和磷除去的比较；

【0072】图 4 说明在使用和不使用本发明的水处理混合物或试剂情况下，MBR 体系中膜结垢的比较；和

【0073】图 5 说明传统 SMBR 和使用本发明的水处理混合物或试剂的集成 SMBR 的流出物质量的比较。

【0074】实施本发明的方式

【0075】本发明的水处理混合物和试剂被设计为提高生物水处理技术的效率。絮凝剂 / 微量营养素 / 聚合物的混合物的组成水平被选择为使得提供协同效应以增强水处理体系的性能。本发明的优选实施方案是还可生物降解的并且基于天然存在的材料，由此限制对天然环境的影响。

【0076】所述混合物的特别优选实施方案被设计用于膜生物反应器或 MBR。所述混合物使得对 MBR 设备的生物有机体的影响有限。随着使用本发明的混合物，MBR 设备的总体性能表现出提高。膜结垢减少，同时混合物还充当 MBR 中生物有机体的食物源，由此增强生物活性并且提高膜通量。由使用本发明的混合物产生的絮凝物的粒径分布表明高于使用常规絮凝剂的尺寸分布。在 MBR 设备中使用本发明的混合物 / 试剂还实现了高的有机物和磷去除速率。
膜结垢和除去结垢的相关补救行为导致减少的膜寿命。公开的方法和混合物/试剂的应用可以得到较长的膜寿命和增加的投资回报。

当与其他一般和常规的絮凝剂以及它们的应用相比时，本发明的发明技术表现出多于一个量级的改进的减少的膜结垢，同时有利地与其它关键标准竞争。这些提供优于无机和合成聚合物絮凝剂的固有优点例如由低成本原料的可再生资源得到，并且在使用后在环境中可容易并且安全地降解。

絮凝剂/微量营养素/聚合物的混合物可用于任何需氧和/或厌氧的生物废水处理工艺。表现出显著的生长增强性能，所述混合物特别适用于任何生物处理工艺。

所述水处理混合物表现出提供了优于无机和合成聚合物絮凝剂的固有优点。这些优点包括得自于原始低成本材料的可再生资源。优选的实施方案是在使用后在环境中可容易地降解。

絮凝剂还广泛用于酿酒厂、油和造纸工业，并且本发明的混合物还具有将关键好处提供给这些工业的潜能。

其它补充的技能也表现出受益于与本发明的混合物结合使用。这些包括将浸没的海绵用于 MBR。所述混合物与浸没的海绵用于 MBR 体系以增加生物有机体、减少膜结垢并且增加营养素除去。浸没的海绵与本发明的混合物组合以同时除去氮和其它营养素，提供具有高效率的总处理液。

其它研究 (Ngo 等, Bioresource Technology 99 (2008) 2429-2435) 表明海浸浸没的膜生物反应器体系可以同时用于减轻膜结垢，增强渗透通量并且提高磷和氮除去。海绵表现为显著的生长介质，其可以充当活性生物有机体的移动阻隔，同时减少在生物反应器的膜表面形成的饼层并且通过引入混合生长体系（附着和悬浮的生长）保留微生物。可以将预定体积的海绵立方体加入 SMBR 反应器以与反应器中的生物有机体起作用，提高生物有机体生长同时还有助于减少膜结垢，同时清洁膜表面并且提高氮和磷除去。本发明的混合物可与海绵一起用于 SMBR，以同时作用于进一步增加生物有机体、减少膜结垢和增加营养素除去。

传统絮凝是广泛用于水处理的工艺，其中使水中的细粒一起从生成絮凝物。该絮凝物然后可以漂浮到水流的顶部或者沉降到底部，并且然后可以从中容易地除去。絮凝剂通过使水中的胶体和其它悬浮颗粒凝聚形成絮凝物而促进絮凝的化学物质。絮凝剂通常用于水处理工艺以提高水中的废水颗粒沉降。由于静电荷（通常负性）使得它们互相排斥，尺寸比微米细的颗粒在水中保持连续运动。凝结化学物质中和该静电荷，并且较细的颗粒开始碰撞并且凝聚。这些凝聚的较重的颗粒被称为絮凝物。许多絮凝剂是多价阳离子例如铝、铁、钙或镁。长链聚合物絮凝剂例如改性的聚丙烯酰胺也普遍用于水处理工艺。这些是带正电的分子，其与带负电的颗粒相互作用，减少凝聚阻隔。另外，在合适的 pH 和温度条件下这些化学物质可与水反应形成不溶的氢氧化物，这些氢氧化物一起连接形成长链，将较小的颗粒物理捕集成絮凝物。

然而与上述传统化学工艺相反，本发明的混合物使用絮凝剂作为生物增强技术的一部分。尽管常规絮凝剂充当在水中较细颗粒上的静电荷中和以使得它们碰撞并且凝聚的化学物质，但本发明的混合物设计为通过提供给生物有机体更多的营养素以增强它们的生物活性，提高现有生物工艺的活性。该增加的生物活性已经表明使得絮凝物的尺寸增加。
和进一步增加的生物活性，由此增强了现有的生物水处理工艺。尽管本发明的工艺没有完全理解，但至少在一些部分中据信在絮凝工艺期间将絮凝物的混合物中的微量元素产生絮凝物中增加并且保持的生物活性。絮凝物中的生物有机体然后容易地保持同时增加絮凝物的尺寸。

[0086] 本发明的混合物 / 试剂通过增强的水的生物处理，提供了优于现有技术的许多显著和同时的优点。所述絮凝剂 / 微量营养素 / 聚合物混合物提高了絮凝物的尺寸、增加了絮凝物的生物活性并且减少结垢，同时提供改进的处理。正如本领域技术人员将显而易见的，由于絮凝物较大，因此不仅絮凝物中有较大的生物有机体，而且更多的营养素提供给生物有机体以在更长时间内保持生物活性。该借助于较大的絮凝物提高生物活性和减少结垢的同时的协同效应提供了与传统技术相比显著的优点。

[0087] 大多数传统技术仅使用相关的试剂以提供希望的结果。在一些情形中，多种试剂对希望的结果有不利影响。另一方面，本发明尤其通过希望的方式例如增加尺寸、提高生物活性和改性絮凝物的特性，提供生物水处理的增强。这种增强的处理和絮凝物特性的改性是传统方法中没有的。

[0088] 实施例 1 - 膜生物反应器 (MBR) 中可生物降解的水处理混合物的防结垢性能
[0089] MBR 处理体系的研究表明，加入絮凝剂 / 微量营养素 / 聚合物混合物可以得到保持在低水平的体系剪切力 (TMP)，只需要每 12 小时反冲洗。这与一些 MBR 设备每 1-2 小时相对。

[0090] 在优选实施例中，使天然的基于淀粉的絮凝剂包括在混合物中以增强 MBR 的性能，同时保持可生物降解，这与一些带有次要环境问题的非有机或合成产品不同。实现的膜结垢的显著减少不仅减少了反冲洗或清洗膜的需要，而且增加了体系的临界通量特性，这反过来增加了 MBR 的总容量。

[0091] 图 1 表示本发明的优选实施方案（这里标为 GBF）的加入如何可以将剪切力保持在低于 6kPa，而将污泥体积指数（有效的污泥沉降的标志）保持在健康水平。

[0092] 图 2 表示使用本发明的优选实施方案在 MBR 中非常高的有机物除去和接近全部的磷除去。这些结果有利地与市场上替代的絮凝剂产品竞争，但具有非常低的膜结垢的优点。

[0093] 在图 1 和 2 所示的分析中使用的水处理混合物组分的比例如下：

[0094] 基于淀粉的絮凝剂 : 1000 ± 100
[0095] 聚合物营养素（壳聚糖）: 25 ± 10
[0096] 聚合物营养素 (FeCl₃) : 80 ± 20
[0097] 聚合物营养素 (MgSO₄): 50 ± 10
[0098] 聚合物营养素 (Na₂SO₄): 50 ± 10
[0099] 聚合物营养素 (ZnSO₄): 1-5

[0100] 伴随着合成生活废物的处理，实施例 1 和 2 中水处理混合物的日用剂量为 10mg/L 至 20mg/L 处理的水。

[0101] 对于工业用水或其它水，剂量将根据 COD 和 BOD 水平而变化。

[0102] 实施例 2- 可生物降解的水处理混合物 (GBF) 的制备

[0103] 在该实施方案 (GBF) 中，絮凝剂 / 微量营养素 / 聚合物混合物为液体形式并且可以简单处理。可以每天一次直接将其计量到生物处理体系，即膜生物反应器中。用于制备
混合物的步骤如下：

1. 制备作为 1% 的氯化铁 (FeCl₃)、硫酸镁 (MgSO₄)、硫酸钠 (Na₂SO₄) 和硫酸锌 (ZnSO₄) 溶液的微量元素组成；
2. 制备作为使用 1% 乙酸的壳聚糖溶液的聚合物组分；
3. 将作为 1000mg 阳离子淀粉 (CS) 的絮凝剂分散在蒸馏水中以制得 50mL 溶液；

图 3 表示四种不同类型的絮凝剂与本发明的混合物 (GBF)，包括两种金属盐絮凝剂 (FeCl₃ 和 PACl) 和一种天然存在的聚合物 (壳聚糖) 的比较。这些结果基于 10 天浸没的 MBR 实验。图 3 中所示的数据突出了本发明混合物的协同效应，该效应有助于增强的生物活性以及增加的磷和氮除去。本发明的实施方案还表明显著提高的防结垢性能，同时有利地与其它关键技术竞争。

实施例 3- 在浸没的膜生物反应器 (SMBR) 中可生物降解的水处理混合物的研究

使用天然基于淀粉的阳离子絮凝剂 (HYDRA Ltd., Hungary) 制备根据本发明的可生物降解的水处理混合物 (GBF)。如上所述，根据本发明的混合物提供优于无机和合成聚合物絮凝剂的显著优点，例如得到非常低成本的原料的可再生资源，并且在使用后可容易地在环境中降解。在 SMBR 中，微生物还可利用来自絮凝的生物絮凝物的碳源用于细菌活性。该研究中混合物的试验剂量在头 10 天为 1000mg/天并且之后为 500mg/天。

浸没的膜生物反应器 (SMBR) 布置

使用具有 0.1 m 孔尺寸和 0.195m² 表面积的聚乙烯中空纤维膜模块 (Mitsubishi Rayon, Japan)。生物反应器的有效体积为 10L 并且渗透通量保持在 10L/m²h。为了在 SMBR 中节省能耗，仅以 30L/m²h 的反洗速度进行滤液反洗 2 次/天持续 2 分钟时间。使用压力计测量贯穿膜压力 (TMP) 并且使用浸渍剂软管空气扩散器保持空气流动速率。向 SMBR 装入自当地废水处理设备的污泥并且使其对合成废水适应。初始混合液悬浮固体 (MLSS) 和生物有机体混合液挥发性固体 (MLVSS) 浓度分别为 5 和 4.4g/L。

结果和讨论

有机物和营养素除去

SMBR 的操作分成三个阶段：

1. 阶段 I（生物有机体生长阶段）；
2. 阶段 II（磷除去回收阶段）；和
3. 阶段 III（稳定阶段）。

DOC, NH₄-N, T-P 和 T-P 除去的结果示于图 2 中。

在阶段 I (1-36 天运行) 期间，以全部的污泥保留率和低的初始活性微生物浓度使 SMBR 工作。伴随着高 DOC 和 T-P 除去效率 (分别为 > 95% 和 > 99.5%)，生物有机体逐渐从 4.4 增至 14.2g/L，这意味着本发明的絮凝剂 / 微量营养素 / 聚合物混合物可以通过生物有机体新陈代谢增强生物磷除去。然而，由于细胞生长相关的磷质量平衡从 0.81 降至 0.27mgP/g 生物有机体合成，因此磷除去在 36 天运行后减少。

在阶段 II (37-54 天运行) 期间，体系在第 40 天具有 15.4g/L 的最高 MLVSS 浓度，但仅消除 91.4% 的 T-P。因此对于随后的 13 天 (直到第 53 天)，从体系中排出污泥并且
MLSS 降至 10g/L。在第 54 天，将 4g/L（反应器体积）新鲜污泥（在实验开始使用的相同适宜的活化污泥）加入反应器，获得 14g/L 的 MLSS 并且再次得到高 T-P 除去（99.7%）。尽管改变混合液条件，体系的有机物除去不受影响并且除去仍然保持与之前一样高。

【0122】从阶段 III（55-70 天运行）开始，根据生物有机体生长从体系中消耗污泥，这导致 40 天的污泥保留时间（SRT）。体系伴随着始终高的 DOC 和 T-P 除去（分别为 96.5% 和 99.7%）稳定地运行。

【0123】与 DOC 和 T-P 除去相比，体系不能实现高的氨除去。在头 20 天，向生物反应器提供 10L/min 空气。伴随着生物有机体生长，由于悬浮液中溶解的氧 (DO) 减少，因此硝化作用迅速减少。因此，从第 20 天将通气率调节至 12L/min (DO = 7 ± 0.28mg/L) 以恢复硝化率。30 天后，硝化率可以恒定保持在约 20-30mg NH4-N/L h，氨除去为 80-90%。然而，体系具有中等 T-N 除去，其保持在 40-50% 直到 70 天工作。

【0124】呼吸试验和 SOUR

【0125】使用 YSI 5300 生物氧检测器进行呼吸试验，用于测试本发明的絮凝剂 / 微量营养素 / 聚合物混合物对细菌活性或氧转移的影响。定期从生物反应器中取出混合液以测量 DO 消耗率、氧吸收率 (OUR) 和特定氧吸收率 (SOUR)。如下表所示，在没有 GBF 加入情况下，根据低 OUR (分别为 15.33 和 18.52mg O2/L h) 和 SOUR (分别为 3.52 和 3.43mg O2/g MLVSSh)，在 0 和 5 天测量的 DO 消耗为 48% 和 58%。

【0126】在相同条件下但加入本发明的絮凝剂 / 微量营养素 / 聚合物混合物，DO 消耗和 OUR 急剧增加 (> 30mg O2/L h) 并且可以在阶段 I 和阶段 3 期间保持高消耗水平 (> 97.5%)，这意味着混合物对增加起到重要作用。另一方面，SOUR 值在阶段 I 中与生物有机体生长相关地降低并且然后在阶段 III 中保持恒定 (> 4.2mg O2/g MLVSSh)。

【0127】实验数据表明本发明的混合物和方法有助于生物有机体活性并且对生物有机体没有生物毒性，如图 2 和 3 所示。

【0128】实施例 4-SVI 和膜结垢

【0129】在该研究中，研究污泥体积指数（SVI）和 TMP 作为膜结垢的指标。在相同操作条件下进行有本发明混合物的 SMBR 与不使用生物絮凝剂的 SMBR 的比较。在 6 天工作内，混合液的 SVI 保持约 50ml/g 并且 TMP 增至 30.2kPa。相反，加有混合物的 SMBR 在第 6 天得到较低的 SVI (22.6ml/g)，这表示絮凝物主要在污泥悬浮液中。另外，通过 TMP 进展，体相表现出优良的结垢控制。在没有任何清洗过程，除了滤液反洗 2 次 / 天持续 2 分钟时间的情况下，在 70 天工作后体系的 TMP 仅从 3.5 增至 6kPa。这些结果阐明通过改性混合特性，本发明的混合物（指定为“GBF”）可以显著减少膜结垢，如图 4 所示。

【0130】具有低剂量混合物加入的常规充气 SMBR 导致高的有机物和 T-P 除去（分别为 > 95% 和 > 99.5%）。本发明混合物和其在生物水处理体系中的应用的其中一个最重要优点通过其显著减少膜结垢的能力 (70 天工作后 TMP 进展为 2.5kPa) 和能量消耗（较少的反洗频率）看出。该实施方案表现出活化污泥增强的细菌活性与高的 DO 消耗、高 OUR 和稳定的 SOUR。

【0131】实施例 5- 在厌氧无纺布生物反应器中使用的水处理混合物

【0132】还在无纺布生物反应器中试验本发明的水处理混合物的优选实施方案（指定为 GBF）。当混合物 / 试剂用于厌氧无纺布生物反应器中时，体系的去除非硝化表现出显著提高并
且超过 96% 的硝酸盐从废水中除去（初始硝酸盐浓度 = 17.5-20mg/L）。

[0133] 还将缺氧的无纺布生物反应器与浸没的膜生物反应器组合试验。与传统的 SMBR 相比，该一体化体系具有显著提高的性能以及提高的总氮除去和减少的膜结垢。该研究结果示于图 5 中。

[0134] 工业实用性

[0135] 显然，根据本发明的混合物、试剂和处理工艺的使用提供了优于现有技术的显著优点。其特别适合用于但不限于生物水处理体系。公开的根据本发明的混合物、试剂和方法改进了水处理的各个方面，同时使生物有机体的破坏最小化。还得到减少的上游处理操作的结垢。

[0136] 尽管已经参照特定实施例描述了本发明，但本领域那些技术人员将理解本发明可以包括在许多其它形式中。
图 1
加有GBF的SMBR体系的DOC，NH₄-N，T-N和T-P分布图（流入物DOC=145-160mg/L；
T-N=16-19mg/L, T-P=3.6-3.9mg/L, 过滤速率=10L/m².h; 反洗速率=30L/m².h; 反洗
=2次/天持续2分钟; HRT=5.1小时）
### 聚凝剂

<table>
<thead>
<tr>
<th>聚凝剂</th>
<th>浓度 (g/天)</th>
<th>DOC除去效率 (%)</th>
<th>OUR (mg O(_2)/L.h)</th>
<th>混合液悬浮固体增长 (g)</th>
<th>混合液悬浮固体增长速率 (kPa/天)</th>
<th>NH(_4)-N除去效率 (%)</th>
<th>T-N除去效率 (%)</th>
<th>T-P除去效率 (%)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>无聚凝剂</td>
<td>-</td>
<td>96.5±0.3</td>
<td>15.14±1.64</td>
<td>5.35</td>
<td>5.0</td>
<td>66.4</td>
<td>53.8</td>
<td>99.5</td>
</tr>
<tr>
<td>FeCl(_3)</td>
<td>0.9</td>
<td>97.6±0.7</td>
<td>25.02±5.02</td>
<td>4.05</td>
<td>1.3</td>
<td>73.8</td>
<td>60.8</td>
<td>99.9</td>
</tr>
<tr>
<td>PACl</td>
<td>1.0</td>
<td>97.1±0.8</td>
<td>23.07±4.52</td>
<td>2.50</td>
<td>2.6</td>
<td>61.1</td>
<td>46.8</td>
<td>99.9</td>
</tr>
<tr>
<td>壳聚糖</td>
<td>1.0</td>
<td>98.0±1.0</td>
<td>25.07±0.28</td>
<td>2.80</td>
<td>3.7</td>
<td>80.4</td>
<td>57.7</td>
<td>98.5</td>
</tr>
<tr>
<td>GBF</td>
<td>1.0</td>
<td>95.0±0.4</td>
<td>27.60±7.07</td>
<td>1.20</td>
<td>0.1</td>
<td>75.7</td>
<td>81.5</td>
<td>99.9</td>
</tr>
</tbody>
</table>

10天浸没的MBR试验中受试聚凝剂的性能（过滤速率10L/m².h，起始MLSS=5g/L，反洗速率=30L/m².h，反洗=2次/天持续2分钟，流入物溶解的有机碳（DOC）=135-160mg/L，NH\(_4\)-N=16-19mg/L，T-N=17-22mg/L，T-P=3.6-3.9mg/L）

图3
图4
常规SMBR和一体化SMBR的流出物质量
（流入物DOC=135-150 mg/L; T-N = 19.2-22 mg/L; T-P = 3.8-4.2 mg/L; 浊度=12 L/m³/L; MLSS = 10 g/L; SRT = 50天）

<table>
<thead>
<tr>
<th>体系</th>
<th>DOC</th>
<th>T-N</th>
<th>T-P</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td></td>
<td>流出物 (mg/L)</td>
<td>除去效率 (%)</td>
<td>流出物 (mg/L)</td>
</tr>
<tr>
<td>常规SMBR</td>
<td>4.6±0.4</td>
<td>96.7±0.4</td>
<td>11.8±3.0</td>
</tr>
<tr>
<td>一体化SMBR</td>
<td>4.2±0.5</td>
<td>97.0±0.3</td>
<td>1.4±0.6</td>
</tr>
</tbody>
</table>

图 5