



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93101679.7

[45]授权公告日 1998年10月21日

[11] 授权公告号 CN 1040298C

[22]申请日 93.2.24 [24]颁证日 98.7.24

[21]申请号 93101679.7

[30]优先权

[32]92.2.24 [33]DE[31]P4205572.5

[73]专利权人 琳德股份公司

地址 联邦德国威斯巴登

[72]发明人 乌韦·富克斯

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 刘国平

[56]参考文献

US3998988	1976.12.21	B32B27 / 34
US4759922	1988. 7.26	C01G37 / 14
US5009790	1991. 4.23	C02F1 / 28

审查员 晏 杰

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 饮用水或废水和 / 或废气的净化方法

[57]摘要

本发明涉及一种净化饮用水或废水和 / 或废气的方法，其中使饮用水或废水和 / 或废气与能促进净化或可进行净化的反应颗粒接触。本发明采用厚度为 5—1000mm<sup>2</sup> 的基本上扁平的反应颗粒作为反应颗粒该反应颗粒例如可以用作生物生长表面。特别是该反应颗粒可以装入废水反应器中并与废水彻底混合。反应颗粒有很大的比表面积，因而极易接触。此外，可以借助搅拌器，使其处于运动状态。

## 权 利 要 求 书

---

1、一种饮用水或废水和/或废气的净化方法，其中使饮用水或废水和/或废气与可促进净化或进行净化的反应颗粒接触，其特征在于，采用厚度为 $5^{-1}$ ， $500\ \mu\text{m}$ 、表面积为 $5^{-1}$ ， $000\ \text{mm}^2$ 的上呈基本扁平状颗粒作为反应颗粒，该反应颗粒在反应器中呈悬浮状态和/或处于运动中。

2、权利要求1所述的方法，其特征在于，将废水及/或废气输经反应颗粒流化床。

3、按照权利要求1所述的方法，其特征在于，将废水在流化床反应器中，同反应颗粒完全混合。

4、按照权利要求1、2或3所述的方法，其特征在于，在反应颗粒上附着生物群，或者生物群可以自发地在其上生长。

5、按照权利要求1、2或3所述的方法，其特征在于，采用厚度为 $15^{-5}$ ， $000\ \mu\text{m}$ 的反应颗粒。

6、按照权利要求1、2或3所述的方法，其特征在于，采用还具有直径为 $10^{-1}$ ， $000\ \mu\text{m}$ 孔隙的颗粒作为反应颗粒。

7、按照权利要求6所述的方法，其特征在于，采用具有 $10^{-1}$ ， $000$ 个孔隙/ $\text{cm}^2$ 的颗粒作为反应颗粒。

8、按照权利要求1、2或3所述的方法，其特征在于，采用表面上有压花的颗粒作为反应颗粒。

9、按照权利要求1、2或3所述的方法，其特征在于，采用表面上覆有纤维及/或粉末的颗粒作为反应颗粒。

1 0、按照权利要求1、2或3所述的方法，其特征在于，采用表面上覆有套毛的颗粒作为反应颗粒。

1 1、按照权利要求1、2或3所述的方法，其特征在于，采用表面掺杂反应物质的颗粒作为反应颗粒。

1 2、按照权利要求1 1所述的方法，其特征在于，采用表面掺杂沸石粉末、活性炭或铁的颗粒作为反应颗粒。

1 3、按照权利要求1、2或3所述的方法，其特征在于，采用由塑料织物构成的颗粒作为反应颗粒。

1 4、按照权利要求1、2或3所述的方法，其特征在于，采用由聚烯烃组成的颗粒作为反应颗粒。

1 5、按照权利要求1、2或3所述的方法，其特征在于，采用由聚苯乙烯组成的颗粒作为反应颗粒。

1 6、按照权利要求1、2或3所述的方法，其特征在于，采用由易于生物降解的生物塑料构成的颗粒作为反应颗粒。

1 7、按照权利要求1、2或3所述的方法，其特征在于，采用由金属箔构成的颗粒作为反应颗粒。

1 8、按照权利要求1、2或3所述的方法，其特征在于，采用比重 $0.8 \text{ g / cm}^3$ 至 $1.5 \text{ g / cm}^3$ 的塑料颗粒作为反应颗粒。

# 说 明 书

---

## 饮用水或废水和/或废气的净化方法

本发明涉及一种净化饮用水或废水和/或废气的方法，其中使饮用水或废水和/或废气与能促进净化或可进行净化的反应颗粒接触。

就方法而言，在反应颗粒存在的条件下实施化学、物理或生物多重反应。反应颗粒或者起催化作用，即促进反应物之间的特定反应，或者反应颗粒本身作为反应物起作用，即其本身与另一种反应物进行反应。例如在废水处理时，载体颗粒被用作微生物的生长表面。覆盖着生物群的载体颗粒起着生物催化剂的作用，并促使废水中所含物质的降解。还已知的是，对载体颗粒可以掺杂活性炭，使载体颗粒因活性炭本身的吸附作用与废水中所含的物质发生物理作用。此外还已知的是，在对废气进行物理、化学或生物法净化时，采用催化材料或用于生物群附着的载体颗粒。甚至在生物技术领域的发酵工艺中，也利用载体颗粒作为生物群生长表面。

在常见的废水或废气净化的涡流床反应器 (Wirbelbettreaktoren) 或悬浮床反应器 (Schwebebettreaktoren) 中，主要使用砂子、砾石、膨胀粘土、塑料颗粒或泡沫材料小块作载体颗粒。这些载体颗粒均具有立体形状并因此在反应器中形成一定的无效空间。如果是多孔化载体，还会遇到物料输送上的麻烦，故而许多专家和工程师仅将载体外表面作为生物群生长表面加以考虑。除此之外，已知的反应颗粒只具有很小的比表面积。但颗粒

的比重则往往太大（例如砂子），或太小（例如聚苯乙烯塑料泡沫材料）。此外，其力学和/或化学稳定性也往往不尽如人意。由于材料成本昂贵，因而使用载体颗粒往往是不经济的。除此之外，有些材料譬如对于饮用水的处理，出于生理学理由而不许可采用。

因此，本发明的目的是，提供一种净化饮用水或废水和/或废气的经济实惠的方法，该方法无所述的现有技术中的缺陷。

按本发明，该目的是通过采用厚度约 $5\ \mu\text{m}$ 至约 $1,500\ \mu\text{m}$ 、表面积约 $5\ \text{mm}^2$ 至约 $1,000\ \text{mm}^2$ 的基本上为扁平状颗粒作为反应颗粒实现的，该反应颗粒在反应器中呈悬浮状态和/或处于运动中。

优选采用厚度为约 $15\ \mu\text{m}$ 至约 $500\ \mu\text{m}$ 的反应颗粒，特别优选采用厚度为 $25\ \mu\text{m}$ 至 $150\ \mu\text{m}$ 的反应颗粒。

由于其扁平结构，因而就实现了大的比繁殖表面积和/或比反应表面积，加之与多孔性材料相反，该表面可以不受限制地接触。这种类似人们在狂欢节或除夕互相抛掷的五彩纸屑的颗粒，其比重可根据材料或材料的组合而任意选择，因而反应器中的颗粒不需要大的能耗即能轻易流化，而且在必要时易于用泵输送。如果要在充满液体的反应器中使用反应颗粒，则优选将颗粒的比重调节得大致等于液体的比重。在废水净化反应器中使用，最好采用比重约 $0.85$ 至约 $0.95$ 的反应颗粒。当反应颗粒在起阶段长满生物群之后，其比重大约为 $1$ ，从而能悬浮在废水中自由浮动，并可以极小的能耗使之处于运动状态，从而提高废水净化的经济性。在生物废水净化、生物废气净化、发酵或一般生物学工

艺方法中使用反应颗粒时，反应颗粒上就产生一种很有活性的生物膜，这种生物膜能不断更新。与现有方法相比，用此方法，可以大大提高净化效率或产物收率。

而且本发明所述的方法不仅仅适于那些取决于在反应颗粒上生长生物的应用场合。反应颗粒本身也可以用来实施反应。此时，对反应颗粒的材料加以选择，使所期望的反应在反应颗粒表面上进行。在此情况下，反应颗粒可以起催化剂的作用，加速反应物之间的反应，或者本身与反应物发生作用。

例如反应颗粒可以由金属箔构成，此时所用的金属使所希望的反应得以进行。对此的一个例子是从饮用水中除去硝酸盐。在此情况下，将饮用水例如在反应器中与反应颗粒彻底混合。反应颗粒由铝箔块构成。在一定条件下，轻金属将硝酸盐主要还原成气态氮。该反应在pH值为9.1 - 9.3时最有效。

另一种可能性是，使用掺杂了反应性物质的反应颗粒。例如用沸石粉掺杂（例如，用于从地下水中去除铵、硝酸盐或氯化烃（CKW）），或者用铁掺杂（例如，用于去除残余磷酸盐）。在一定的应用情况下，掺杂诸如活性炭等吸附剂，也是有益的。

本发明的一个特别优选的实施方式是使用表面具有一定结构的基本上呈扁平状的反应颗粒。特别是那些具有直径约10为 $\mu\text{m}$ 至约1,000 $\mu\text{m}$ ，优选是200 - 600 $\mu\text{m}$ 孔的反应颗粒最为适宜。孔密度以约100至约250个孔/ $\text{cm}^2$ 为宜。这种反应颗粒用塑料箔制成，剪成面积各为约5 $\text{mm}^2$ 至约1,000 $\text{mm}^2$ 的小块。

此外反应颗粒上的压花表明对方法的效率是有益的。

尤其以直径为 $10\ \mu\text{m}$ 至 $1,000\ \mu\text{m}$ ，深度至多为 $0.5\ \text{mm}$ 的凹陷为佳。而且采用对箔表面进行腐蚀或糙化处理的方法，也能制备出具有有益性能的所需的反应颗粒。

在采用生物方法时，例如在废水净化或废气净化时，或发酵处理时，优选采用由聚合化合物制备的、经过表面处理的反应颗粒。对此，所谓的电晕处理特别适宜。电晕处理时，进行放电，释放出臭氧，它又侵蚀颗粒材料基质，并产生自由价键。以此方法使颗粒表面的电学性能得以改变，从而使微生物能更易于在表面上附着。

在对该方法进一步改进时，可考虑采用表面上诸如以轧辊粘合法或套毛法覆有纤维的反应颗粒。也可以将套毛 (Vlies) 通过粘贴或焊接披覆在上面。在表面上优选覆以聚酯纤维或聚烯烃纤维。在此情况下，这种带覆层的反应颗粒的覆层厚度最大为约 $0.5\ \text{mm}$ 至约 $1\ \text{mm}$ 。可以单面披覆，也可以双面披覆。所采用反应颗粒本身的基本材料优选由聚烯烃构成，特别是聚丙烯或聚乙烯。这些材料很便宜，并具有 $0.85$ 至 $0.95\ \text{g/cm}^3$ 的极其有利的比重。在长满生物群之后，其比重为 $1$ 左右，因而这些反应颗粒可以在长满生物群的状态下悬浮于诸如废水等水溶液中。因此，只需非常小的能量就能使反应颗粒处于运动状态。这特别对废水净化工艺的经济性起着积极作用。另外聚苯乙烯也适合作反应颗粒基本材料。

根据本发明构思的另一改进是，采用由塑料织物，特别是热定型的塑料针织织物制成的反应颗粒。这些织物基本扁平，但已具有一定的表面结构，通过此表面结构可以进一步加速所期望的反应和微生物的生长。

·优选在反应器中采用本发明方法。该方法特别适用于废水净化和/或废气净化。为此，使反应颗粒在反应器中，与废水和/或废气接触。本发明的另一方案是，使废水和/或废气通过反应颗粒的流化床。此时，流化床被输经其的废水和/或废气弄松散并在一定程度上悬浮起来。若要将本发明用于废水净化，则特别优选利用所谓的悬浮床原理。根据此原理反应颗粒在悬浮床反应器中与废水完全混合。采用此方式，可实现废水中所含物质与反应颗粒之间特别有效的物质交换，并且就流动而言，实现了顺畅运行。颗粒被筛网或借助重力留在反应器中。

该方法同样也适用于厌氧及需氧生物法废水净化。在需氧性废水净化的情况下，建议充注纯氧，以满足非常高的需氧量。

该方法特别适用于废水的硝化和/或脱硝。但也适用于主量烃降解或残余烃降解。用本发明方法还可以同时进行硝化、脱硝及烃降解。该方法同样适用于饮用水和工业用水的制备。

在进行生物法废气净化时，废气或者被引导直接通过反应颗粒的流化床，或者废气先被洗涤，然后在充有反应颗粒的反应器中对载有废气所含物质的洗涤水根据载体化合（结合）废水净化的方法进行处理。

如果该方法用在诸如生物法废水或废气净化，或者发酵之类的生物法工艺中时，则在起动阶段在反应颗粒表面上形成一种反应性生物膜。这时，废水或废气中存在的杂质起着微生物的养料作用。为加速起动过程，或者为处理特定的废水或废气，本发明的一种改进方案是，用特定微生物接种反应颗粒。在此情况时，特别适宜的



反应颗粒是，其表面特性已采用上述处理方法加以改变，因而生长缓慢、适用于降解废水或废气中所含异常物质的微生物也可以在其上寄生。

由于本发明所采用的反应颗粒具有比通常在结合载体生物废水及/或废气净化时所用的载体颗粒大得多的比表面，因而比较小的反应器填充度就能达到同样的净化效率。3%（体积）的厚度为0.2 mm的本发明反应颗粒就会得出 $300\text{ m}^2/\text{m}^3$ （反应器）的反应器比表面。最好将反应器充填量调节到使用于寄生的生长表面积与反应器容积之比为 $50\text{ m}^2/\text{m}^3$ 至 $2,000\text{ m}^2/\text{m}^3$ 的程度。

本发明方法可用于实施废水、饮用水或废气净化时的各种完全不同的反应。对此，引起某些反应的反应颗粒本身可以用反应性材料制备。例如可以用铝箔或PHB箔从饮用水中除去硝酸盐。另一方面，可以用反应性物质（例如铁）对反应颗粒掺杂，这种反应性物质就其本身而言又使反应得以进行。采用反应颗粒进行载体结合废水和/或废气净化是特别富有前景的。此时，在反应颗粒上寄生一层特别具有活性的生物膜，因而可获得高的净化效率。

本发明与已有技术相比，显现出实质性优点。例如由于反应颗粒的比表面积大，因而可实现废水反应器中的非常高的单位反应器容积净化效率。体积小而且重量轻的反应颗粒悬浮于水中，并可以以特别小的能耗用泵输送或使之在反应器中运动。在考虑到所期望的比重、稳定性及生理安全性的前提下，可以不受限制地选择制备反应颗粒的材料。此外，由于制备反应颗粒的成本低，因而本发明方法特别经济实惠。例如，反应颗粒可用废

旧塑料或再生材料来制造。

下面结合附图中示意的实施例进一步对本发明加以说明：

附图简要说明：

图1：以反应颗粒作为生物群生长表面的生物废气净化方法流程图

图2：方形或圆形反应颗粒示意图

图3：反应颗粒比表面与反应颗粒厚度关系曲线图

图4：用复合箔制成的反应颗粒的截面图

图5：具有压缩基底的反应颗粒截面图

图6：表面上有凹陷的反应颗粒截面图

图1中，以标号1标明一种对大气封闭并构成全混匀式生物处理槽的反应器。在生物处理槽1中，如阴影线13所勾画，装有适量可自由运动、厚度为200  $\mu\text{m}$ 至500  $\mu\text{m}$ 、表面积为100  $\text{mm}^2$ 至500  $\text{mm}^2$ 、用作微生物载体材料的扁平颗粒，这相当于500至1,000  $\text{m}^2/\text{m}^3$ （反应器容积）的寄生生长比表面积。该反应颗粒由原始状态约30  $\mu\text{m}$ 厚、孔密度约200个孔/ $\text{cm}^2$ 的被穿孔的聚丙烯箔构成。孔的直径为200  $\mu\text{m}$ 至600  $\mu\text{m}$ 。该箔经过一种所谓电晕处理的表面处理。处理时产生的臭氧侵蚀箔基体并形成自由价键，因此改变了其表面电学性能。在经过这种处理的箔片上，微生物可以特别迅速地在其上寄生。

待处理的废水经进口2引入生物处理槽1，而处理过的废水经接在生物处理槽1上段的出口3抽出，在出口3前面设有一个用来挡住零星物质颗粒的分离装置4，

例如该装置可以是一块简单的筛网。为给微生物供应氧气，考虑经输入管9向生物处理槽2顶盖下形成的气室导入工业纯氧气或至少比空气含氧量大的气体并且气室中的气体经一根管子输送给安装在生物处理槽1底部附近的气体分配器10。废气则经由一根由阀门控制的废气导管11排出。充入气体的上升气泡此时产生足够的升力，使长满生物群的比重大致相当于水的比重的载有生物群的反应颗粒13处于运动状态。

为了实现尽可能均匀的混合和良好的物质交换，可直接在气体分配器10之上安装一循环装置12，例如该循环装置可以由一个采用电动机驱动的搅拌器构成。

除了图中所示处理气体导入管9的配置之外，也可以通过多个接头把气体入口管直接接在生物处理槽1槽底上，这样就会附加产生一股向上的气流。同样，废水入口2可以有多个分布在槽底的接头，以便在生物处理槽中也可以保持一股向上的液流。

为了保持分离装置4畅通，挨着分离装置4的前面设置了一个水下送风装置14，该装置产生约0.5 m/s 向上的高流速。此外，还在反应器1中添加1-10%（体积）的适量球形清理体15，特别是泡沫小方块。随废水流动被向上携带的清理体15摩擦分离装置14，并清理掉分离装置上沉积的固体物或反应颗粒。由于反应颗粒体积小、重量轻，因而用泵输送其的能耗极低。

在下面的表中，给出了按本发明方法运行的硝化设备与常规载体材料设备比较例的数据。

### 结合载体的方法

	常规载体工艺	以本发明反应颗粒 作为载体颗粒的工艺
废水流入量 ( $m^3/d$ )	20,000	20,000
$NH_4^+ - N$ 进口含量 ( $mg\ N/l$ )	50	50
$NH_4^+ - N$ 进口含量 ( $mg\ N/l$ )	<10	<1
允许的氮分布载荷 ( $g\ N/m^2\ d$ )	2	2.5
可寄生的生物 表面积 ( $m^2$ )	400,000	400,000
所需的箔表面积 ( $m^2$ )	-	200,000
箔材料	-	聚丙烯 (电晕处理过)
箔厚度 (原始) ( $\mu m$ )	-	30
箔厚度 (穿孔后) ( $\mu m$ )	-	300
颗粒尺寸 ( $mm^2$ )	-	约200

(续前表)

结合载体的方法		
	常规载体工艺	以本发明反应颗粒 作为载体颗粒的工艺
孔直径 ( $\mu\text{m}$ )	-	200-400
孔密度 (个孔/ $\text{cm}^2$ )	-	100-200
比表面积 (以密度材料为准) ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )	250	约7000
比表面积 (比反应器容积为准) ( $\text{m}^2/\text{m}^3\text{R}$ )	175	525
反应器中载体密度 [% (体积)]	70	7.5
反应器容积 ( $\text{m}^3$ )	2500	800
载体材料费用 (百万马克)	0.6	0.1
反应器总投资费用 (百万马克)	1.85	0.6

图2 示出为方形及园形的本发明反应颗粒，其厚度用d 表示。

从图3 的曲线看出，反应颗粒的比表面积与反应颗粒的厚度d 成指数递减关系。反应颗粒厚度越小，则其比表面积越大。厚度d 为0.01-0.5 mm 时，可得到有利的比表面积范围 ( $4,000\text{ m}^2/\text{m}^3$  至  $20,000\text{ m}^2/\text{m}^3$  以上)。为便于比较下面列出

通用载体颗粒的比表面积一般值：

砂子(直径0.7mm):  $850 \text{ m}^2 / \text{m}^3$

生物活性泡沫块

(棱长1cm) :  $1000 \text{ m}^2 / \text{m}^3$

滴滤材料 :  $100 - 300 \text{ m}^2 / \text{m}^3$

由此可见，本发明的反应颗粒的比表面积比通用载体颗粒的大几倍。

图4 示出一种反应颗粒的截面，该反应颗粒由两种不同种类的箔以夹层结构复合而成。内层1 是密度为  $2.7 \text{ g} / \text{cm}^3$  的铝箔。两个外层2 和3 由密度为  $0.9 \text{ g} / \text{cm}^2$  的聚乙烯箔构成。假设聚乙烯箔占反应颗粒总厚度的  $6/7$ ，铝箔占反应颗粒总厚度的  $1/7$ ，则得出平均密度为  $1.15 \text{ g} / \text{cm}^3$ 。用此方法，通过对各层材料和层厚的适当选择，原则上可以调节反应颗粒的任何所需密度。

图5 示出一种反应颗粒的截面，该反应颗粒由两层在外边的膜箔2 和3 以及一层中间基底箔1 复合而成。基底箔，例如聚羟基丁酸，可透过膜箔例如与废水及/或废气中所含物质发生相互作用。

图6 中示出一种反应颗粒的截面，该反应颗粒表面上有凹陷1。凹陷1 的直径优选为  $0.05 \text{ mm}$  至  $0.5 \text{ mm}$ ，其深度达  $0.5 \text{ mm}$ 。

说明书附图

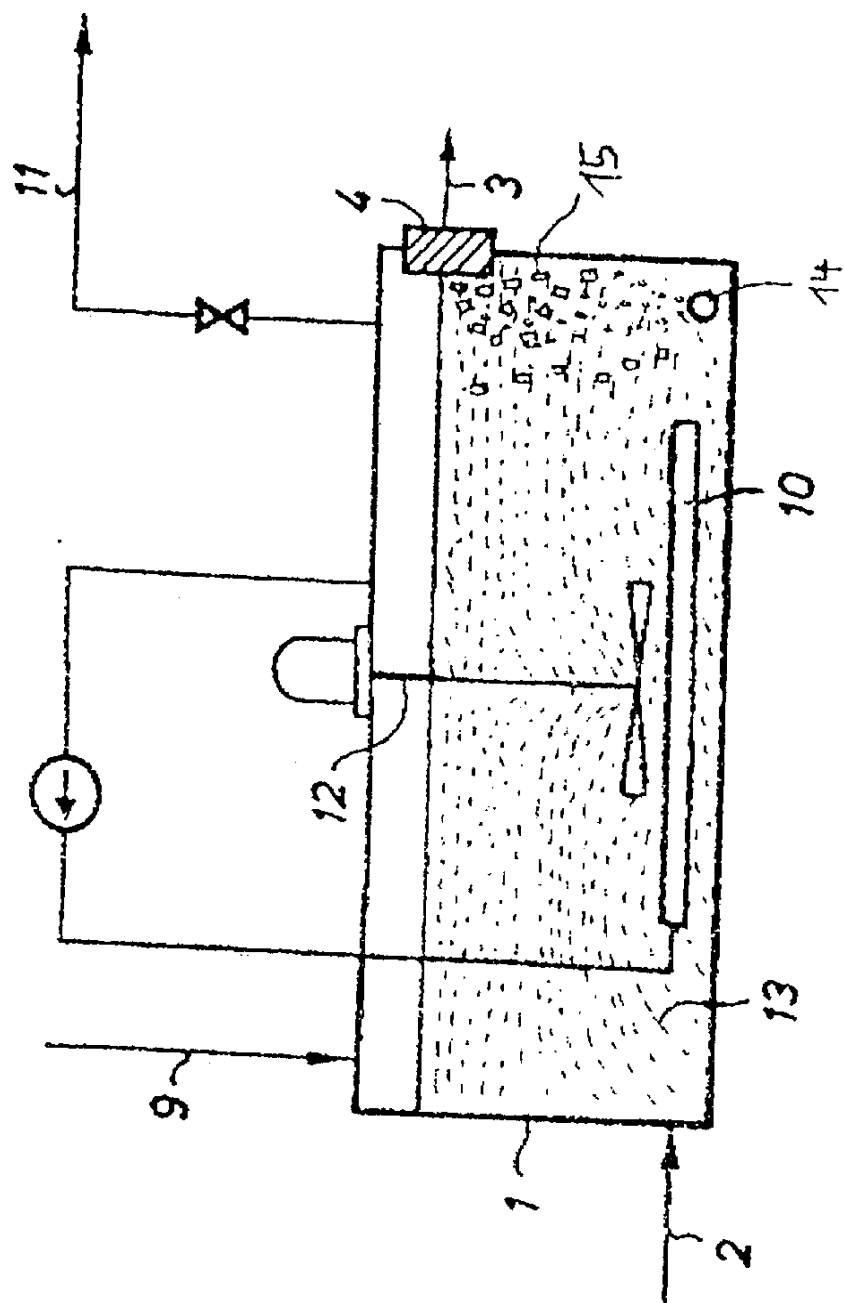


图 1

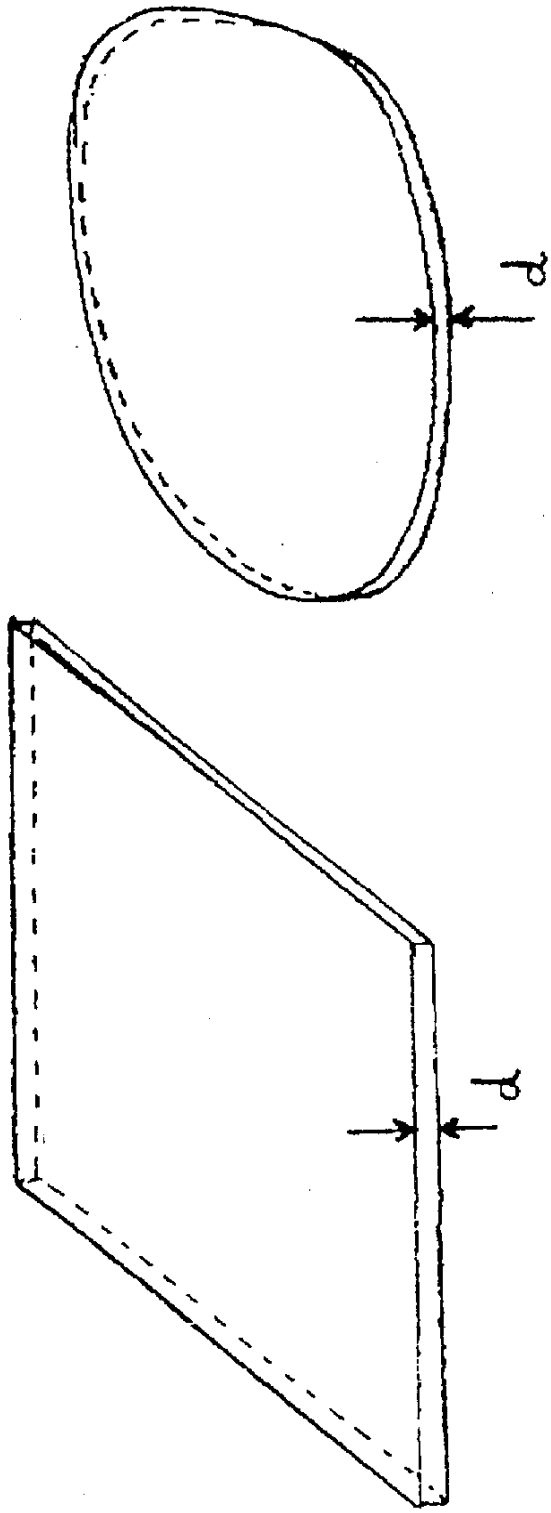


图 2



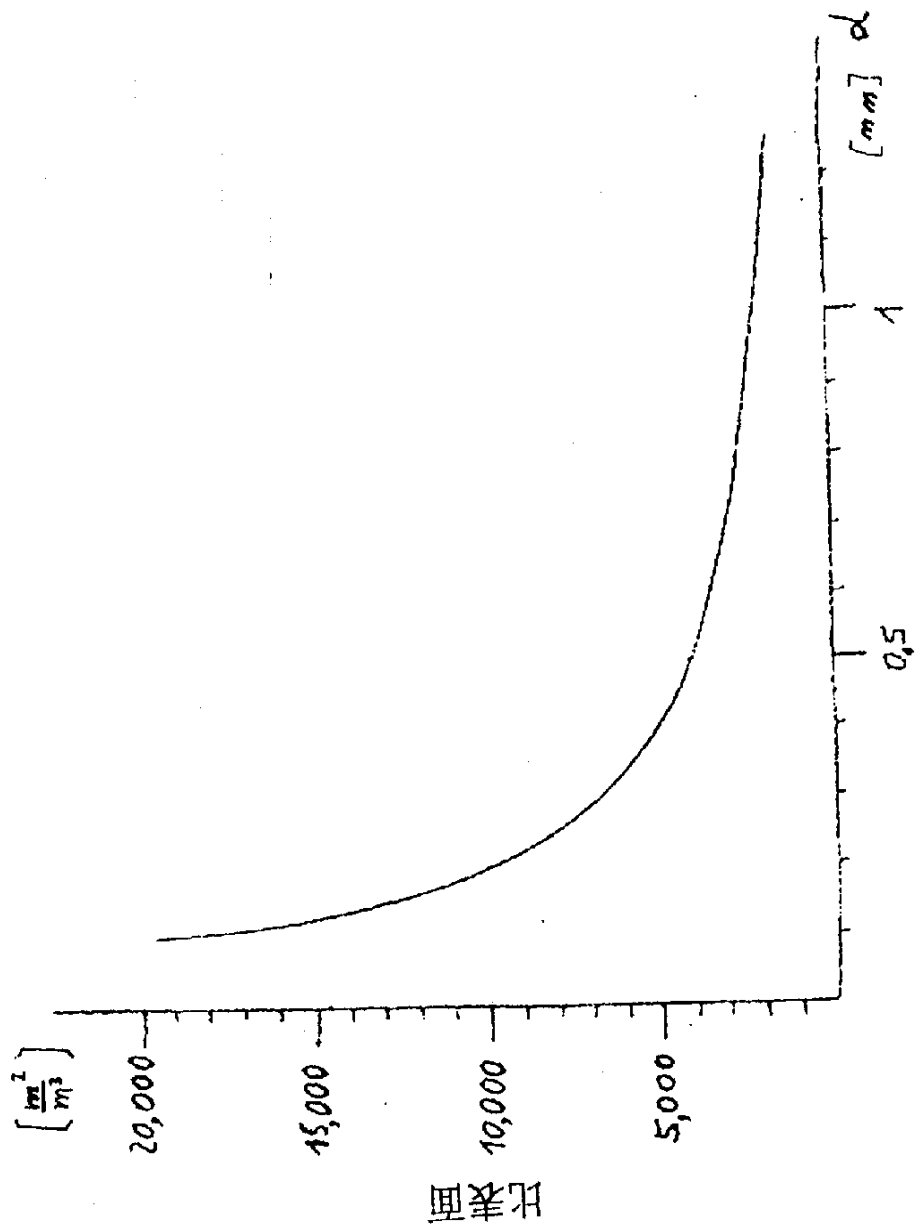


图 3

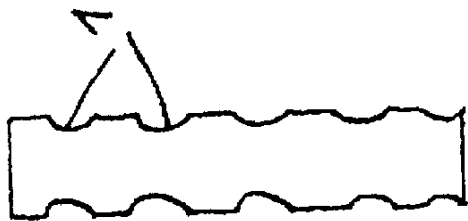


图 6

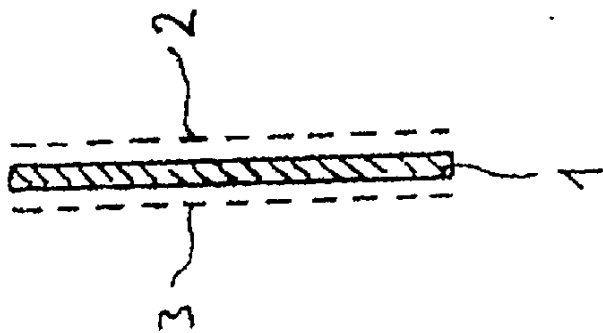


图 5

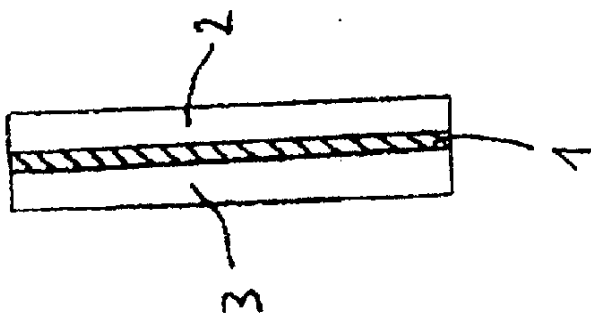


图 4