



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103043776 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 08

(21) 申请号 201210512259. 5

CN 200958119 Y, 2007. 10. 10,

(22) 申请日 2012. 12. 04

CN 1629079 A, 2005. 06. 22,

(73) 专利权人 哈尔滨工业大学

CN 102583898 A, 2012. 07. 18,

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大直街 92 号

US 4569729 A, 1986. 02. 11,

审查员 陈琳

(72) 发明人 王爱杰 孔凡英 刘文宗 程浩毅  
袁媛

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事  
务所 23109

代理人 王艳萍

(51) Int. Cl.

C02F 3/00 (2006. 01)

C02F 3/34 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1425079 A, 2003. 06. 18,

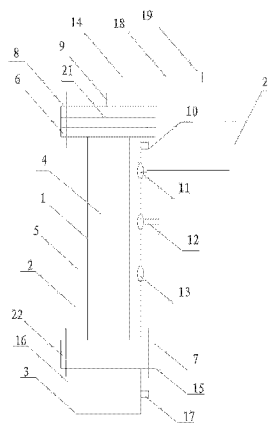
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

套筒型微生物催化电解装置及用套筒型微生物催化电解装置降解废水的方法

(57) 摘要

套筒型微生物催化电解装置及用套筒型微生物催化电解装置降解废水的方法, 它涉及一种微生物电解装置及水处理方法。本发明解决了现有的双室生物电化学系统阳两极距离较大, 导致反应器内阻增加污染物的去除率低的技术问题。套筒型微生物催化电解装置由内筒 1、外筒 2 和布水器 3 三部分组成, 降解废水的方法如下: 在外加电压的条件下, 将氧化废水通过阳极进水口 17 进入阳极室 4, 同时还原废水通过阴极进水口 16 经布水器 3 布水进入阴极室 5, 水利停留时间为 6h ~ 48h, 出水。本发明采用套筒型装置, 可以有效的缩短阴阳两极距离, 减少过电势, 减小反应器内阻, 有利于提高反应器的运行效能。



1. 套筒型微生物催化电解装置,其特征在于所述套筒型微生物催化电解装置由内筒(1)、外筒(2)和布水器(3)三部分组成,所述内筒(1)的内部为阳极室(4),内筒(1)与外筒(2)之间形成的腔室为阴极室(5),所述的阳极室(4)与阴极室(5)由阳离子交换膜分隔,阳离子交换膜位于内筒(1)外壁上,所述内筒(1)的筒壁上分布有小孔,所述的内筒(1)的上端连有第四法兰(21),外筒(2)的上端连有第一法兰(6),第四法兰(21)、第一法兰(6)与阳极挡板(8)通过螺栓和螺帽固定,所述阳极挡板(8)上面设有阳极出水口(9)和阳极(14),所述外筒(2)的下端连有第二法兰(7),所述的布水器(3)的上端连有第三法兰(15),布水器(3)的外壁上设有阴极进水口(16)和阳极进水口(17),第二法兰(7)与第三法兰(15)通过螺栓和螺帽固定,所述外筒(2)的外壁上设有阴极出水口(10)、阴极(11)、参比电极(12)和取样口(13),所述的阴极(11)与阳极(14)通过导线(18)将电源(19)与外电阻(20)连成闭合回路,在套筒型微生物催化电解装置中,阳极室(4)内有阳极电化学活性微生物和有机底物醋酸钠。

2. 根据权利要求1所述套筒型微生物催化电解装置,其特征在于所述的阴极(11)与阳极(14)的材料均为碳刷。

3. 根据权利要求1所述套筒型微生物催化电解装置,其特征在于所述第一法兰(6)与阳极挡板(8)由胶垫相隔。

4. 根据权利要求1所述套筒型微生物催化电解装置,其特征在于所述第二法兰(7)与第三法兰(15)由胶垫(22)相隔。

5. 根据权利要求1所述套筒型微生物催化电解装置,其特征在于所述阳极(14)的材料为碳纤维、碳纸、碳毡、碳布、碳纳米管、玻璃碳、板状石墨或泡沫镍。

6. 根据权利要求1所述套筒型微生物催化电解装置,其特征在于所述阴极(11)的材料为碳纤维、碳纸、碳毡、碳布、碳纳米管、玻璃碳、板状石墨、颗粒状石墨、活性炭、泡沫镍或气体电极。

7. 根据权利要求1所述套筒型微生物催化电解装置,其特征在于所述阳极室(4)与阴极室(5)位置可以调换。

8. 用权利要求1所述套筒型微生物催化电解装置降解废水的方法,其特征在于用套筒型微生物催化电解装置降解废水的方法如下:

在电压为0.5V、外电阻(20)为20 $\Omega$ 的条件下,将氧化废水通过阳极进水口(17)进入布水器(3),同时还原废水通过阴极进水口(16)进入布水器(3)水利停留时间为6h~48h,然后经过处理的氧化废水通过阳极出水口(9)出水,经过处理的还原废水通过阴极出水口(10)出水,在套筒型微生物催化电解装置中,阳极室(4)内有阳极电化学活性微生物和有机底物醋酸钠。

## 套筒型微生物催化电解装置及用套筒型微生物催化电解装置降解废水的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种微生物电解装置及水处理方法。

### 背景技术

[0002] 难降解废水处理一直是环境工程领域的亟待解决的难题,国内外众多学者一直试图在此领域寻求理论和技术突破。对于难降解废水生物处理而言,预处理环节尤为重要。采用合适的预处理技术提高可生化性,然后进入常规生化处理工艺是一个公认的有效技术模式。近几年,国内外研究者对生物电化学方法投入了广泛的关注。生物电化学系统(Bioelectrochemical Systems, BESs)集生物与电化学作用于一体,在这个系统中,阳极的电化学活性微生物以有机底物作为电子供体,将电子传递至阳极,再通过闭合电路传递至阴极,最终到达电子受体。

[0003] BESs 在发展之初,研究者们普遍关注于利用 BESs 获取能源。而今,关于 BESs 在污水处理领域的应用逐渐成为了热点,同时也取得了许多成果。例如:利用 BESs 阳极去除水中各种有机污染物,如植物根系沉积物、纤维素、苯酚、吡啶、糠醛等;利用 BESs 阴极还原有毒有害物质,如硝酸盐、亚硝酸盐、染料、硝基苯、三氯乙烯等。可见,利用 BESs 阴极去除难降解污染物具有极大的潜力。生物阴极的引入,更大大拓展了 BESs 的研究范畴。目前,关于运用 BESs 的生物阴极还原一些污染物比如硝基苯、氯酚、氯乙烯、铬酸盐、高氯酸盐、U(VI)、温室气体  $N_2O$ 、偶氮染料和硝酸盐等都取得了很好的处理效果。

[0004] 在污染物去除方面,限制 BESs 应用的因素之一是反应器的构型。BESs 反应器从结构上分可以大体分为单室和双室两大类,大多为双极室结构。而传统双室生物电化学系统存在的问题是阴阳两极距离较大,导致反应器内阻增加,影响反应器的性能,使污染物的去除率低,如若反应器进一步放大,则阴阳极距离进一步增大,不利于质子和电子传递,且内阻增加,不利影响更加显著。这将限制生物电化学系统的扩大化及工程化。因此,开发结构紧凑,阴阳极距离小的微生物催化电解装置是目前研究的关键,也是加速此项技术推广应用的关键。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是为了解决现有的双室生物电化学系统阳两极距离较大,导致反应器内阻增加污染物的去除率低的技术问题,提供了一种套筒型微生物催化电解装置及用套筒型微生物催化电解装置降解废水的方法。

[0006] 套筒型微生物催化电解装置由内筒、外筒和布水三部分组成,所述内筒的内部为阳极室,内筒与外筒之间形成的腔室为阴极室,所述的阳极室与阴极室由阳离子交换膜分隔,阳离子交换膜位于内筒外壁上,所述内筒的筒壁上分布有小孔,所述的内筒的上端连有第四法兰,外筒的上端连有第一法兰,第四法兰、第一法兰与阳极挡板通过螺栓和螺帽固定,所述阳极挡板上设有阳极出水口和阳极,所述外筒的下端连有第二法兰,所述的布水

器的上端连有第三法兰,布水器的外壁上设有阴极进水口和阳极进水口,第二法兰与第三法兰通过螺栓和螺帽固定,所述外筒的外壁上设有阴极出水口、阴极、参比电极和取样口,所述的阴极与阳极通过导线将电源与外电阻连成闭合回路,在套筒型微生物催化电解装置中,阳极室内有阳极电化学生物活性微生物和有机底物醋酸钠。

[0007] 所述的阴极与阳极的材料均为碳刷。

[0008] 所述第一法兰与阳极挡板由胶垫相隔。

[0009] 所述第二法兰与第三法兰由胶垫相隔。

[0010] 所述阳极的材料为碳纤维、碳纸、碳毡、碳布、碳纳米管、玻璃碳、板状石墨或泡沫镍。

[0011] 所述阴极的材料为碳纤维、碳纸、碳毡、碳布、碳纳米管、玻璃碳、板状石墨、颗粒状石墨、活性炭、泡沫镍或气体电极。

[0012] 所述阳极室与阴极室位置可以调换。

[0013] 用套筒型微生物催化电解装置降解废水的方法如下：

[0014] 在外加电压的条件下,将氧化废水通过阳极进水口进入阳极室,同时还原废水通过阴极进水口经布水器布水进入阴极室,水利停留时间为 6h ~ 48h,然后经过处理的氧化废水通过阳极出水口出水,经过处理的还原废水通过阴极出水口出水。







[0015] 本发明将生物电化学系统和废水处理工艺相结合,且反应器采用套筒构型、有膜结构,为难降解污染物的强化处理开发了新的装置。本发明的装置减小了阴阳两极的距离,使得反应器内阻降低,提高了反应器的运行性能,有利于难降解废水的有效处理。设计简单,操作方便,更具有实用性,有利于反应器的扩大化,且反应器双室分区,废水经过阴极区域,在阴极上进行生物还原与毒性解除,还原产物为低毒性化合物,可作为可生化性的有机碳源通过生物阳极实现彻底分解与利用,进而为阴极提供生物电子,更有利于难降解有毒废水的深度强化处理。

[0016] 采用套筒型装置,可以有效的缩短阴阳两极距离,减少过电势,减小反应器内阻,有利于提高反应器的运行效能。采用有膜结构,将阳极室和阴极室分隔,使污染物可以充分在阴极还原又不会对阳极产生毒化和抑制,从而更有利于难降有毒污染物质的去除。同时阳极室、阳离子交换膜和阴极室三者呈从内至外包围结构,增大膜与阳极室及膜与阴极室的接触面积,从而增大了质子的传递和利用效率。该构型设计简单,可操作性强,有利于反应器的规模化和工程化。




#### 附图说明

[0017] 图 1 是套筒型微生物催化电解装置的结构图；

[0018] 图 2 是实验一中氧化废水与还原废水进入套筒型微生物催化电解装置的流向图；

[0019] 图 3 是实验一中用套筒型微生物催化电解装置对偶氮染料茜素黄的降解效率以及产物的生成效率图,图中  表示茜素黄进水负荷,  表示进水茜素黄浓度,  表示出水茜素黄浓度,  表示茜素黄降解率,  表示五氨基水杨酸生成率,  对苯二胺生成率；

[0020] 图 4 是实验一中阴阳极电势及电流随偶氮染料茜素黄进水负荷的变化曲线,图中

表示阳极电势曲线, 表示阴极电势曲线, 表示电流曲线。

### 具体实施方式

[0021] 本发明技术方案不局限于以下所列举具体实施方式,还包括各具体实施方式间的任意组合。

[0022] 具体实施方式一:本实施方式套筒型微生物催化电解装置由内筒1、外筒2和布水器3三部分组成,所述内筒1的内部为阳极室4,内筒1与外筒2之间形成的腔室为阴极室5,所述的阳极室4与阴极室5由阳离子交换膜分隔,阳离子交换膜位于内筒1外壁上,所述内筒1的筒壁上分布有小孔,所述的内筒1的上端连有第四法兰21,外筒2的上端连有第一法兰6,第四法兰21、第一法兰6与阳极挡板8通过螺栓和螺帽固定,所述阳极挡板8上面设有阳极出水口9和阳极14,所述外筒2的下端连有第二法兰7,所述的布水器3的上端连有第三法兰15,布水器3的外壁上设有阴极进水口16和阳极进水口17,第二法兰7与第三法兰15通过螺栓和螺帽固定,所述外筒2的外壁上设有阴极出水口10、阴极11、参比电极12和取样口13,所述的阴极11与阳极14通过导线18将电源19与外电阻20连成闭合回路。

[0023] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是所述的阴极11与阳极14的材料均为碳刷。其它与具体实施方式一相同。

[0024] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一不同的是所述第一法兰6与阳极挡板8由胶垫相隔。其它与具体实施方式一相同。

[0025] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式一不同的是所述第二法兰7与第三法兰15由胶垫22相隔。其它与具体实施方式一相同。

[0026] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式一不同的是所述阳极14的材料为碳纤维、碳纸、碳毡、碳布、碳纳米管、玻璃碳、板状石墨或泡沫镍。其它与具体实施方式一相同。

[0027] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式一不同的是所述阴极11的材料为碳纤维、碳纸、碳毡、碳布、碳纳米管、玻璃碳、板状石墨、颗粒状石墨、活性炭、泡沫镍或气体电极。其它与具体实施方式一相同。

[0028] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式一不同的是所述阳极室4与阴极室5位置可以调换。其它与具体实施方式一相同。

[0029] 具体实施方式八:本实施方式用套筒型微生物催化电解装置降解废水的方法如下:在外加电压的条件下,将氧化废水通过阳极进水口17进入阳极室4,同时还原废水通过阴极进水口16经布水器3布水进入阴极室5,水利停留时间为6h~48h,然后经过处理的氧化废水通过阳极出水口9出水,经过处理的还原废水通过阴极出水口10出水。

[0030] 具体实施方式九:本实施方式与具体实施方式八不同的是所述的电压为0.3V-0.7V。

[0031] 采用下述实验验证本发明效果:

[0032] 实验一:用套筒型微生物催化电解装置降解废水的方法如下:

[0033] 在电压为0.5V、外电阻20为20Ω的条件下,将氧化废水通过阳极进水口17进入布水器3,同时还原废水通过阴极进水口16进入布水器3水利停留时间为6h~48h,然后经

过处理的氧化废水通过阳极出水口 9 出水,经过处理的还原废水通过阴极出水口 10 出水。

[0034] 所述的氧化废水中乙酸钠浓度为 1g/L,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  浓度为 4.58g/L,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  浓度为 2.45g/L,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  浓度为 0.31g/L, KCl 浓度为 0.13g/L, 微量元素浓度为 1ml/L, 维生素浓度为 1ml/L。

[0035] 所述的还原废水中茜素黄浓度为 100mg/L。

[0036] 如图 3 所示,随着水力停留时间由 48h 逐渐降为 6h,套筒型微生物催化电解装置进水负荷逐渐由  $0.17\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  增至  $1.39\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ , 增加 8 倍,套筒型微生物电催化装置对茜素黄的降解率由  $98.54 \pm 2\%$  降至  $80.15 \pm 5\%$ , 出水 AYR 浓度稳定在 20mg/L 以下。

[0037] 在套筒型微生物催化电解装置中,阳极电化学活性微生物催化有机底物(醋酸钠)在阳极发生氧化反应,产生电子,并将电子通过外电路传递给阴极,用于茜素黄的还原;茜素黄在阴极得到电子并与通过阳离子交换膜的质子结合,发生偶氮键加氢断裂反应还原生成 5-氨基水杨酸和对硝基苯胺,对硝基苯胺又可以进一步得电子还原生成对苯二胺,因此最终产物为 5-氨基水杨酸和对苯二胺。本实验对 5-氨基水杨酸和对苯二胺的含量进行测定,得出产物生成率,用于评价茜素黄在该套筒型微生物催化电解装置中的定向转化,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,在各个水力停留时间 HRT 下,5-氨基水杨酸和对苯二胺的生成率均在 80% 以上,这表明该套筒型微生物催化电解装置能高效率地将茜素黄定向地转化为 5-氨基水杨酸和对苯二胺。

[0038] 这两种产物均易于好氧处理,从而实现难降解废水的强化处理,便于后续的进一步深度处理。

[0039] 本实验中对套筒型有膜双室微生物催化电解装置中的电化学参数也进行了检测,结果如图 4 所示。随着进水茜素黄负荷的增加,反应器的阳极电位无明显变化,稳定在  $-450\text{mV}$  左右,由于系统恒定外加电压 0.5V,阴极电位也没有明显变化,保持在  $-950\text{mV}$  左右,这表明电极微生物的富集效果较好,从而有利于茜素黄的阴极还原脱色。同时,随着茜素黄进水负荷由  $0.17\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  增加至  $1.39\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  时,电流由 25mA 逐渐升高至 51mA,该过程是由于随着茜素黄进水负荷不断增加,单位时间内进入反应器的茜素黄量逐渐增加,单位时间内参与电化学反应的茜素黄量亦增加,从而产生的电子增多,进而导致电流增大。这表明该反应器能够耐受冲击负荷。

[0040] 以上结果可以看出,通过阴极区的电化学还原反应,结合阳极区的生物电化学阳极的联合作用将含有茜素黄的废水强化处理为易好氧生物处理的废水。在这个过程中,阴极发挥了还原脱毒的作用,阳极则氧化底物的同时为阴极提供电子,本实验能够实现难降解废水的处理,且具有效率高、速度快、稳定性好、价格低廉、结构紧凑、易于扩大化和规模化应用的优势。

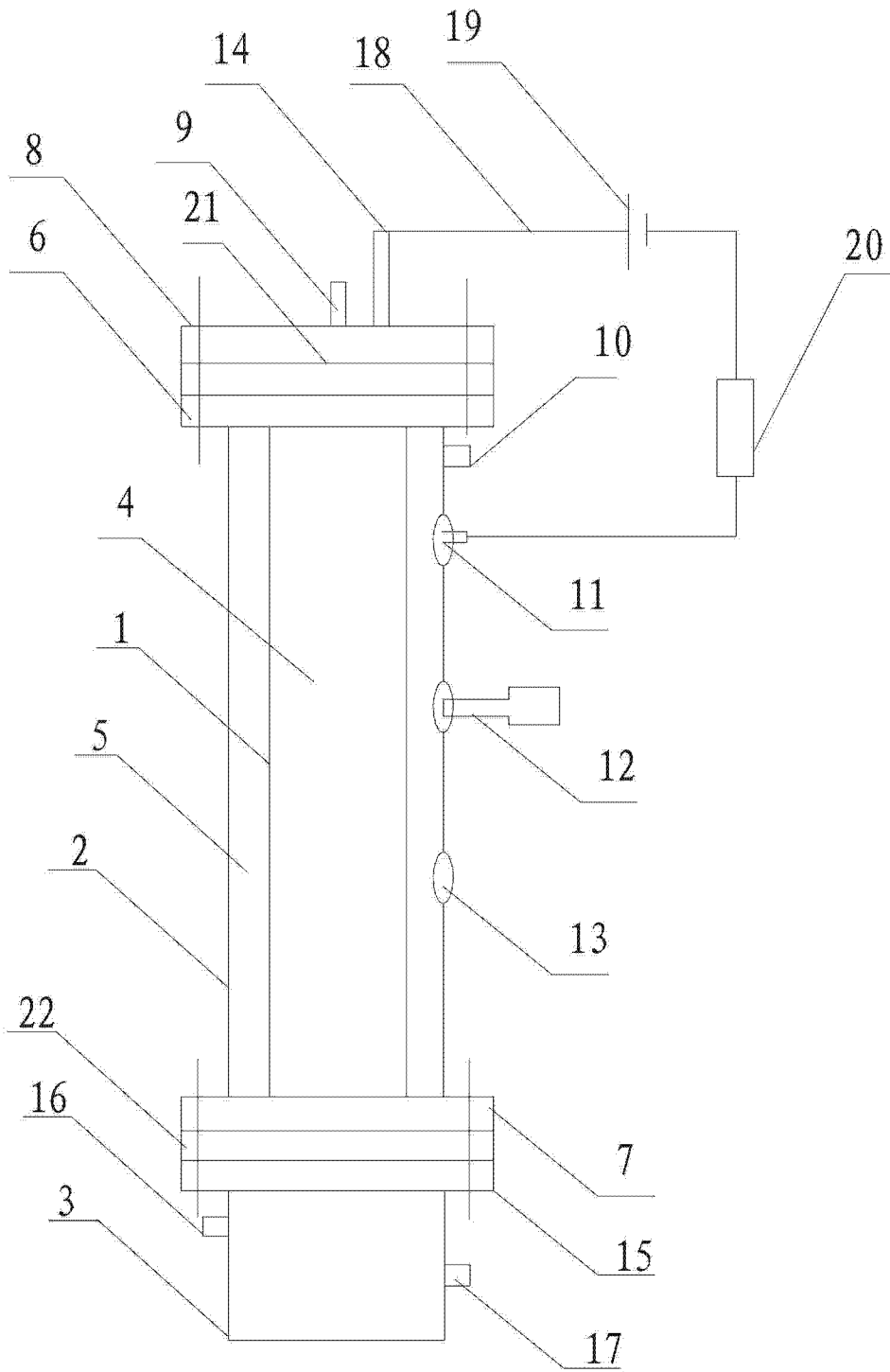


图 1

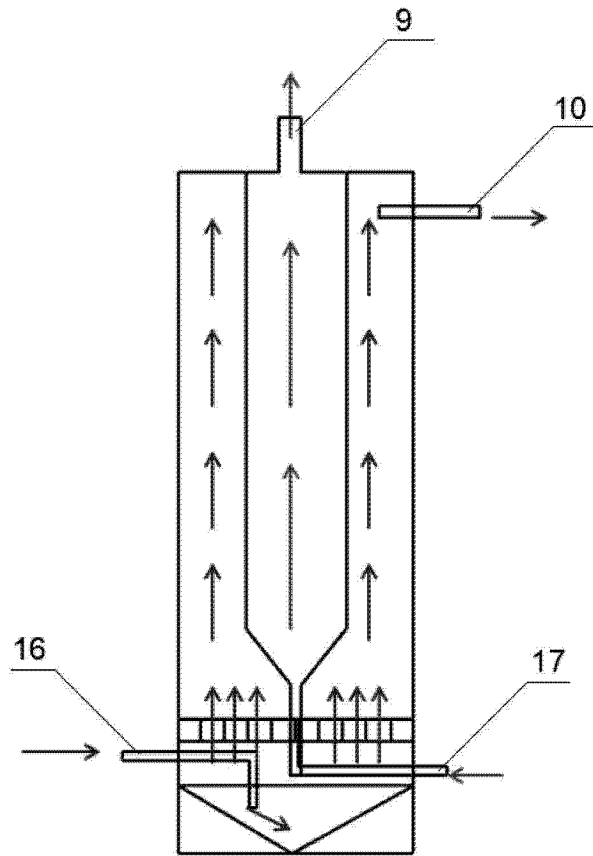


图 2

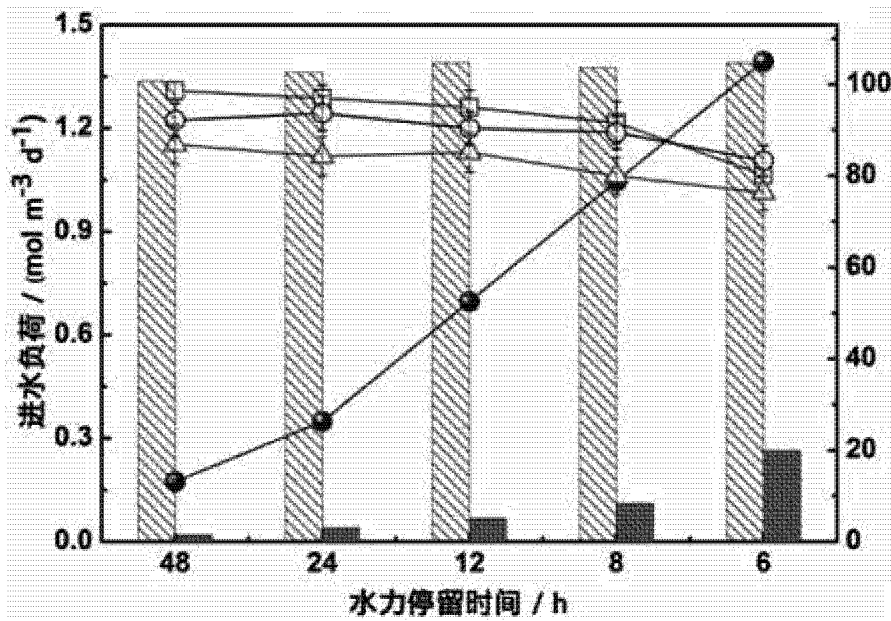


图 3



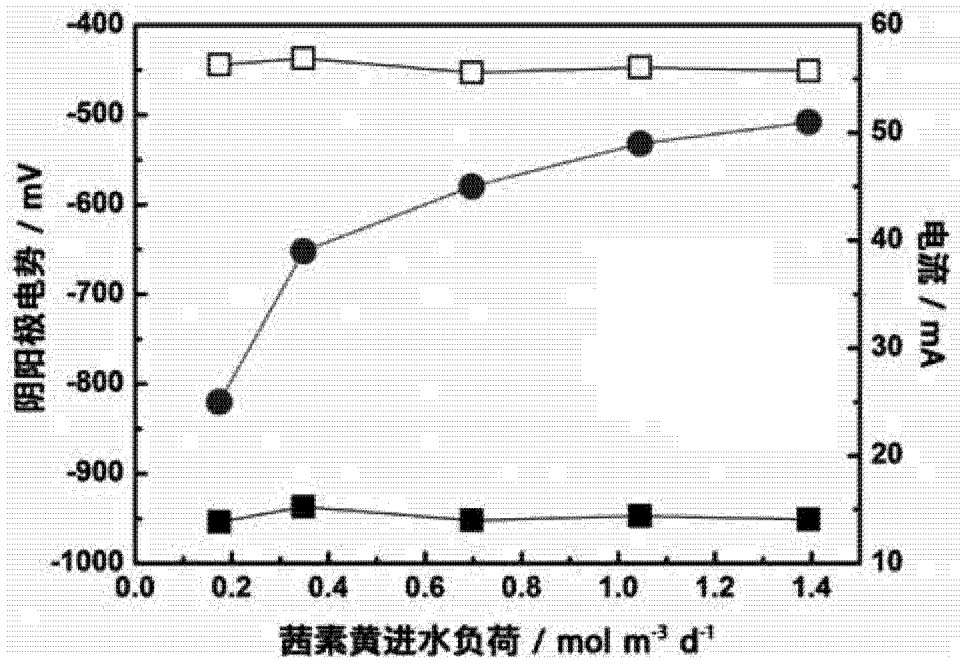


图 4