



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111186961 B

(45) 授权公告日 2022. 04. 26

(21) 申请号 202010035667.0

C02F 101/30 (2006.01)

(22) 申请日 2020.01.14

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 108394960 A, 2018.08.14

申请公布号 CN 111186961 A

CN 102531153 A, 2012.07.04

CN 110156145 A, 2019.08.23

(43) 申请公布日 2020.05.22

CN 107285466 A, 2017.10.24

CN 107441950 A, 2017.12.08

(73) 专利权人 同济大学

审查员 黄翠芳

地址 200092 上海市杨浦区四平路1239号

(72) 发明人 王志伟 任乐辉 陈妹

(74) 专利代理机构 北京挺立专利事务所(普通合伙) 11265

代理人 沃赵新

(51) Int. Cl.

C02F 9/14 (2006.01)

C02F 101/38 (2006.01)

C02F 101/34 (2006.01)

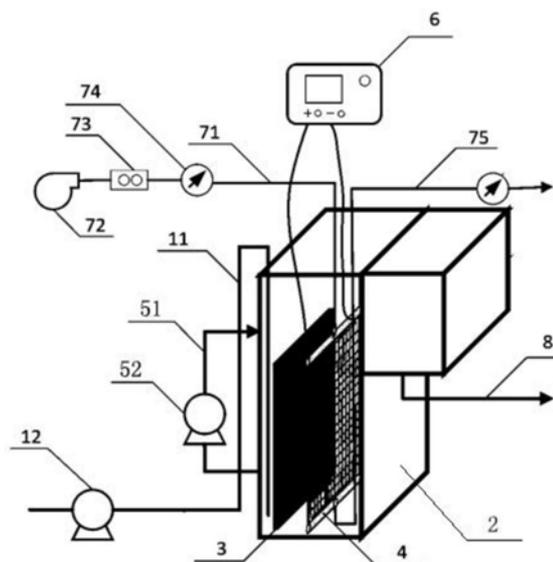
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种电化学无泡曝气膜生物反应器及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种电化学无泡曝气膜生物反应器及其应用,属于污水处理技术领域。该反应器包括进水管、进水泵、反应器壳体、石墨板阳极、电化学无泡曝气膜组件、电源、曝气系统、出水管和循环装置。本发明采用石墨板作为阳极,采用电化学无泡曝气膜组件直接作为电化学系统中的阴极,通过稳压直流电源施加外加电场,在连续流模式下操作运行时,不仅能实现污水中常规污染物的去除,而且无需添加任何化学剂就可利用电催化产生的强氧化性物质实现污水中难降解有机污染物的去除,可以实现电化学氧化与无泡曝气膜生物反应器的高效耦合。



1. 一种电化学无泡曝气膜生物反应器,其特征在于,包括进水管、进水泵、反应器壳体、石墨板阳极、电化学无泡曝气膜组件、电源、曝气系统、出水管和循环装置;所述进水管一端置于反应器壳体内;所述石墨板阳极、电化学无泡曝气膜组件位于反应器壳体内;所述石墨板阳极通过导线与电源的正极相连;所述电化学无泡曝气膜组件通过导线与电源的负极相连,所述的电化学无泡曝气膜组件呈板式格网状,电化学无泡曝气膜组件包括膜框、不锈钢丝网和中空纤维膜,所述膜框包括上导气管和下导气管,上导气管上设有进气口,下导气管上设有排气口,所述中空纤维膜以帘式排布形式编织在不锈钢丝网上,中空纤维膜的上下两端分别密封固定于上导气管和下导气管内,中空纤维膜的内腔与上导气管和下导气管内腔相通,所述中空纤维膜表面负载有生物膜;所述曝气系统包括曝气泵、曝气管和排气管,曝气管上设有用于调节进气量的气体流量计和用于调节曝气压力的压力表,曝气管与进气口相连,排气管与排气口相连;所述出水管与设于反应器壳体顶部的溢流堰连通;所述循环装置包括循环泵和循环管,循环管的两端分别与反应器壳体的下端和上端相连通,本反应器底部无气体扩散器;

所述生物膜为通过循环挂膜法形成的异向传质生物膜;所述循环挂膜法步骤为:

(1) 首先配制COD含量为50 mg/L, NH_4^+ -N含量为5 mg/L的模拟微污染地表水,然后将从污水处理厂采集的活性污泥和配制的模拟微污染地表水按照体积比为1:2混匀形成混合水体,关闭进水泵,将混合水体倒入反应器中,开启循环泵使反应器底部的活性污泥通过循环管从反应器顶部流入底部,反应器的循环流量设置为1.50 mL/min,水力停留时间为24 h,待中空纤维膜表面附着生长出一层肉眼可见的生物膜后将反应器内的活性污泥和模拟污染物地表水全部排出;

(2) 打开进水泵,采用营养液连续进水直到中空纤维膜表面上附着生长出一层黄褐色的厚度均匀的生物膜为止,其中,反应器的进水流量设置为1.50 mL/min,营养液的成分为腐殖酸钠40 mg/L、 NH_4Cl 19.11 mg/L、 KCl 0.58 mg/L、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 12.3 mg/L、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 29.4 mg/L、 Na_2SO_3 50 mg/L。

2. 如权利要求1所述的反应器,其特征在于,所述中空纤维膜为聚偏氟乙烯中空纤维膜、聚丙烯中空纤维膜、聚四氟乙烯中空纤维膜、聚醚砜中空纤维膜中的任意一种。

3. 如权利要求1所述的反应器,其特征在于,所述中空纤维膜外径为0.5~1.5 mm。

4. 如权利要求1所述的反应器,其特征在于,所述电源为稳压直流电源,电源的电压范围为0.5~2 V。

5. 如权利要求1所述的反应器,其特征在于,所述石墨板阳极与电化学无泡曝气膜组件的距离为0.5~5 cm。

6. 如权利要求1所述的反应器在污水处理上的应用。

7. 如权利要求6所述的应用,其特征在于,水力停留时间为2~8 h。

一种电化学无泡曝气膜生物反应器及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种膜生物反应器及其应用,具体涉及一种电化学无泡曝气膜生物反应器及其应用,属于污水处理技术领域。

背景技术

[0002] 随着药物、抗生素、个人护理品等广泛应用,大量难降解有机污染物通过各种渠道进入市政管网。由于这些微污染物绝大多数可生物降解性能差,而常规的污水处理厂并未特意设计相应的处理工艺,导致这些微污染物能够通过污水处理单元进入收纳水体中,严重威胁饮用水安全和人类健康。

[0003] 无泡曝气膜生物反应器是应用于水处理的一种生物膜反应器,其采用透气性膜作为微生物生长载体的同时又利用透气膜为附着生长的微生物供氧。无泡曝气膜生物反应器的技术优势主要体现在污染物与氧气异相传质,曝气膜以无泡的形式供氧以及生物膜结构能实现功能性分层三个方面。但是目前无泡曝气膜生物反应器对难生物降解污染物的去除效率仍然十分有限。

[0004] 电化学高级氧化法是一种处理污水中难降解污染物的环境友好型技术。通过外加电场,可以原位生成氧化剂物种(如羟基自由基、超氧负离子、 H_2O_2 等),从而降解水体中的难降解有机污染物。因此如何合理设计电化学反应器的结构并开发相应的工艺以实现电化学氧化与无泡曝气膜生物反应器的高效耦合,从而实现对难降解污染物的高效去除是目前亟需解决的问题。

发明内容

[0005] 针对现有技术中的问题,本发明提供一种电化学无泡曝气膜生物反应器及其应用,本发明结构简单,采用石墨板作为阳极,采用电化学无泡曝气膜组件直接作为电化学系统中的阴极,通过稳压直流电源施加外加电场,在连续流模式下操作运行时,不仅能实现污水中常规污染物的去除,而且无需添加任何化学剂就可利用电催化产生的强氧化性物质实现污水中难降解有机污染物的去除,可以实现电化学氧化与无泡曝气膜生物反应器的高效耦合。

[0006] 为实现以上技术目的,本发明的技术方案是:

[0007] 一种电化学无泡曝气膜生物反应器,包括进水管、进水泵、反应器壳体、石墨板阳极、电化学无泡曝气膜组件、电源、曝气系统、出水管和循环装置;所述进水管一端置于反应器壳体内;所述石墨板阳极、电化学无泡曝气膜组件位于反应器壳体内;所述石墨板阳极通过导线与电源的正极相连;所述电化学无泡曝气膜组件通过导线与电源的负极相连,电化学无泡曝气膜组件包括膜框、不锈钢丝网和中空纤维膜,所述膜框包括上导气管和下导气管,上导气管上设有进气口,下导气管上设有排气口,所述中空纤维膜以帘式排布形式编织在不锈钢丝网上,中空纤维膜的上下两端分别密封固定于上导气管和下导气管内,中空纤维膜的内腔与上导气管和下导气管内腔相通,所述中空纤维膜表面负载有生物膜;所述曝

气系统包括曝气泵、曝气管和排气管,曝气管上设有用于调节进气量的气体流量计和用于调节曝气压力的压力表,曝气管与进气口相连,排气管与排气口相连;所述出水管与设于反应器壳体顶部的溢流堰连通;所述循环装置包括循环泵和循环管,循环管的两端分别与反应器壳体的下端和上端相连通。

[0008] 优选地,所述生物膜为通过循环挂膜法形成的异向传质生物膜。

[0009] 进一步优选地,所述循环挂膜法步骤为:

[0010] (1)首先配制COD含量为50 mg/L, NH_4^+ -N含量为5 mg/L的模拟微污染地表水,然后将从污水处理厂采集的活性污泥和配制的模拟微污染地表水按照体积比为1:2混匀形成混合水体,关闭进水泵,将混合水体倒入反应器中,其中,循环挂膜法所采用的反应器上述电化学无泡曝气膜生物反应器的结构相同,其区别仅在于循环挂膜法所采用的反应器中的中空纤维膜表面未负载有生物膜,开启循环泵使反应器底部的活性污泥通过循环管从反应器顶部流入底部,反应器的循环流量设置为1.50 mL/min,水力停留时间为24 h,待中空纤维膜表面附着生长出一层肉眼可见的生物膜后将反应器内的活性污泥和模拟污染物地表水全部排出;

[0011] (2)打开进水泵,采用营养液连续进水直到中空纤维膜表面上附着生长出一层黄褐色的厚度均匀的生物膜为止,其中,反应器的进水流量设置为1.50 mL/min,营养液的成分为腐植酸钠40 mg/L、 NH_4Cl 19.11 mg/L、 KCl 0.58 mg/L、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 12.3 mg/L、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 29.4 mg/L、 Na_2SO_3 50 mg/L。

[0012] 优选地,所述中空纤维膜为聚偏氟乙烯中空纤维膜、聚丙烯中空纤维膜、聚四氟乙烯中空纤维膜、聚醚砜中空纤维膜中的任意一种。

[0013] 优选地,所述中空纤维膜外径为0.5~1.5 mm。

[0014] 优选地,所述电源为稳压直流电源,电源的电压范围为0.5~2 V。

[0015] 优选地,所述石墨板阳极与电化学无泡曝气膜组件的距离为0.5~5 cm。

[0016] 上述反应器在污水处理上的应用。

[0017] 优选地,水力停留时间为2~8 h。

[0018] 本发明的原理:

[0019] 污水由进水管进入到电化学无泡曝气膜生物反应器内,难降解有机物先被石墨板阳极表面产生的氧化性物质(羟基自由基)初步氧化降解,在水流的作用下,水中的污染物到达阴极电化学无泡曝气膜组件表面,阳极降解所得的中间产物与水中的易降解的污染物被阴极膜组件上的生物膜降解去除,同时,中空纤维膜释放的 O_2 在阴极表面得电子被还原生成 H_2O_2 , H_2O_2 和 O_2 通过腐蚀作用促进阴极膜组件的不锈钢丝表面产生Fe(II),从而在阴极界面发生Fenton反应,同时Fe(III)又可通过接受电子还原成Fe(II),从而保证氧化剂物种的持续生成,提高难降解有机物的去除率,处理后的水经溢流堰和出水管流出。

[0020] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0021] 1.本发明采用石墨板作为阳极,采用电化学无泡曝气膜组件直接作为阴极,在外加电场的连续流模式下操作运行时,阳极产生的羟基自由基能实现难降解有机物的初步氧化,氧化中间产物可以进一步被阴极膜组件上的生物膜降解去除,而未完全降解去除的中间产物可进一步被阴极膜组件表面产生的强氧化性物质降解,本发明无需任何化学剂的添加就可利用电催化产生的强氧化性物质实现难降解有机污染物的高效去除,实现了电化

氧化与无泡曝气膜生物反应器的高效耦合。

[0022] 2. 本发明通过无泡曝气膜, 氧气以无泡的形式经过膜壁进入生物膜, 可直接被微生物利用, 氧气利用率高, 且较低的供氧便能满足曝气所需, 有利于降低能耗。此外, 无泡曝气不产生气泡, 电化学无泡曝气膜组件表面的生物膜不会受到气泡的摩擦, 因而不易脱落。独特的双膜结构和异向传质过程使其具有同步硝化反硝化、控氧灵活、生物膜泥龄长、活性高以及基建运行成本低等诸多优点。

[0023] 3. 本发明反应器结构简单, 操作方便, 其出水水质稳定, 具有高效的污水处理效益。

[0024] 4. 采用本发明反应器对污水进行处理, 无化学添加, 不会造成二次污染。

附图说明

[0025] 图1是本发明反应器的结构示意图;

[0026] 图2是本发明中的电化学无泡曝气膜组件的结构示意图;

[0027] 附图标记:

[0028] 11. 进水管 12. 进水泵 2. 反应器壳体 3. 石墨板阳极 4. 电化学无泡曝气膜组件 41. 不锈钢丝网 42. 中空纤维膜 43. 膜框 44. 上导气管 45. 下导气管 51. 循环管 52. 循环泵 6. 电源 71. 曝气管 72. 曝气泵 73. 气体流量计 74. 压力计 75. 排气管 8. 出水管

具体实施方式

[0029] 下面通过实施例子, 进一步阐述本发明的特点, 但不对本发明的权利要求做任何限定。

[0030] 实施例1:

[0031] 一种电化学无泡曝气膜生物反应器, 包括进水管11、进水泵12、反应器壳体2、石墨板阳极3、电化学无泡曝气膜组件4、电源6、曝气系统、出水管8和循环装置; 所述进水管11一端置于反应器壳体2内; 所述石墨板阳极3、电化学无泡曝气膜组件4位于反应器壳体2内; 所述石墨板阳极3通过导线与电源6的正极相连; 所述电化学无泡曝气膜组件通过导线与电源6的负极相连, 电化学无泡曝气膜组件与石墨板阳极3的距离为50mm, 所述电化学无泡曝气膜组件4包括膜框43、不锈钢丝网41和中空纤维膜42, 所述膜框43包括上导气管44和下导气管45, 上导气管44上设有进气口, 下导气管45上设有排气口, 所述中空纤维膜42以帘式排布形式编织在不锈钢丝网41上, 中空纤维膜42的上下两端分别密封固定于上导气管44和下导气管45内, 中空纤维膜42的内腔与上导气管44和下导气管45内腔相通, 中空纤维膜材质可以为聚偏氟乙烯中空纤维膜、聚丙烯中空纤维膜、聚四氟乙烯中空纤维膜、聚醚砜中空纤维膜中的任意一种, 其外径为1.0mm, 所述中空纤维膜表面负载有生物膜(图中未示出), 其中, 生物膜为通过循环挂膜法形成的异向传质生物膜; 所述电源6为稳压直流电源6; 所述曝气系统包括曝气泵72、曝气管71和排气管75, 曝气管71上设有用于调节进气量的气体流量计73和检测曝气管71气压的压力计74, 曝气管71与进气口相连, 排气管75与排气口相连; 所述出水管8与设于反应器壳体2顶部的溢流堰连通; 所述循环装置包括循环泵52和循环管51, 循环管51的两端分别与反应器壳体2的下端和上端相连通。

[0032] 本实施例中所提及的循环挂膜法所采用的反应器与上述电化学无泡曝气膜生物

反应器的结构相同,其区别仅在于循环挂膜法所采用的反应器中的中空纤维膜表面未负载有生物膜,循环挂膜法的具体步骤如下:

[0033] (1)首先配制COD含量为50 mg/L, NH_4^+ -N含量为5 mg/L的模拟微污染地表水,然后将从污水处理厂采集的活性污泥和配制的模拟微污染地表水按照体积比为1:2混匀形成混合水体,关闭进水泵,将混合水体倒入反应器中,开启循环泵使反应器底部的活性污泥通过循环管从反应器顶部流入底部,反应器的循环流量设置为1.50 mL/min,水力停留时间为24 h,待中空纤维膜表面附着生长出一层肉眼可见的生物膜后将反应器内的活性污泥和模拟污染物地表水全部排出;

[0034] (2)打开进水泵,采用营养液连续进水直到中空纤维膜表面上附着生长出一层黄褐色的厚度均匀的生物膜为止,其中,反应器的进水流量设置为1.50 mL/min,营养液的成分为腐植酸钠40 mg/L、 NH_4Cl 19.11 mg/L、 KCl 0.58 mg/L、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 12.3 mg/L、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 29.4 mg/L、 Na_2SO_3 50 mg/L。

[0035] 利用上述电化学无泡曝气膜生物反应器处理含磺胺甲恶唑(SMX)、甲氧苄啶(TMP)的模拟微污染地表水,实验工况设置为:进水COD 50 mg/L, NH_4^+ -N 5 mg/L,磺胺甲恶唑 100 $\mu\text{g/L}$,甲氧苄啶100 $\mu\text{g/L}$,水力停留时间为2 h,稳压直流电源电压为1 V。其他条件相同,设置不加电的反应器为空白对照组。在连续流模式下操作运行20天后检测反应器出水情况,结果显示,两个反应器的出水COD 均低于10 mg/L,空白组对磺胺甲恶唑、甲氧苄啶的去除率只能达到约10%,而外加1.0 V 电压的电化学无泡曝气膜生物反应器对磺胺甲恶唑、甲氧苄啶的去除率可稳定维持在70%左右。

[0036] 实施例2:

[0037] 利用与实施例1相同的电化学无泡曝气膜生物反应器处理含磺胺甲恶唑(SMX)、甲氧苄啶(TMP)的模拟微污染地表水,实验工况设置为:进水COD 50 mg/L, NH_4^+ -N 5 mg/L,磺胺甲恶唑 100 $\mu\text{g/L}$,甲氧苄啶100 $\mu\text{g/L}$,水力停留时间为4 h,稳压直流电源电压为1.5 V。其他条件相同,设置不加电的反应器为空白对照组。在连续流模式下操作运行20天后检测反应器出水情况,结果显示,两个反应器的出水COD 均低于10 mg/L,空白组对磺胺甲恶唑、甲氧苄啶的去除率只能达到约10%,而外加1.5 V电压的电化学无泡曝气膜生物反应器对磺胺甲恶唑、甲氧苄啶的去除率可稳定维持在80%以上。

[0038] 实施例3:

[0039] 利用与实施例1相同的电化学无泡曝气膜生物反应器处理含磺胺甲恶唑(SMX)、甲氧苄啶(TMP)的模拟微污染地表水,实验工况设置为:进水COD 50 mg/L, NH_4^+ -N 5 mg/L,磺胺甲恶唑 100 $\mu\text{g/L}$,甲氧苄啶100 $\mu\text{g/L}$,水力停留时间为8 h,稳压直流电源电压为2 V。其他条件相同,设置不加电的反应器为空白对照组。在连续流模式下操作运行20天后检测反应器出水情况,结果显示,两个反应器的出水COD 均低于10 mg/L,空白组对磺胺甲恶唑、甲氧苄啶的去除率只能达到约10%,而外加2 V电压的电化学无泡曝气膜生物反应器对磺胺甲恶唑、甲氧苄啶的去除率可稳定维持在90%以上。

[0040] 可以理解的是,以上关于本发明的具体描述,仅用于说明本发明而并非受限于本发明实施例所描述的技术方案。本领域的普通技术人员应当理解,仍然可以对本发明进行修改或等同替换,以达到相同的技术效果;只要满足使用需要,都在本发明的保护范围之内。

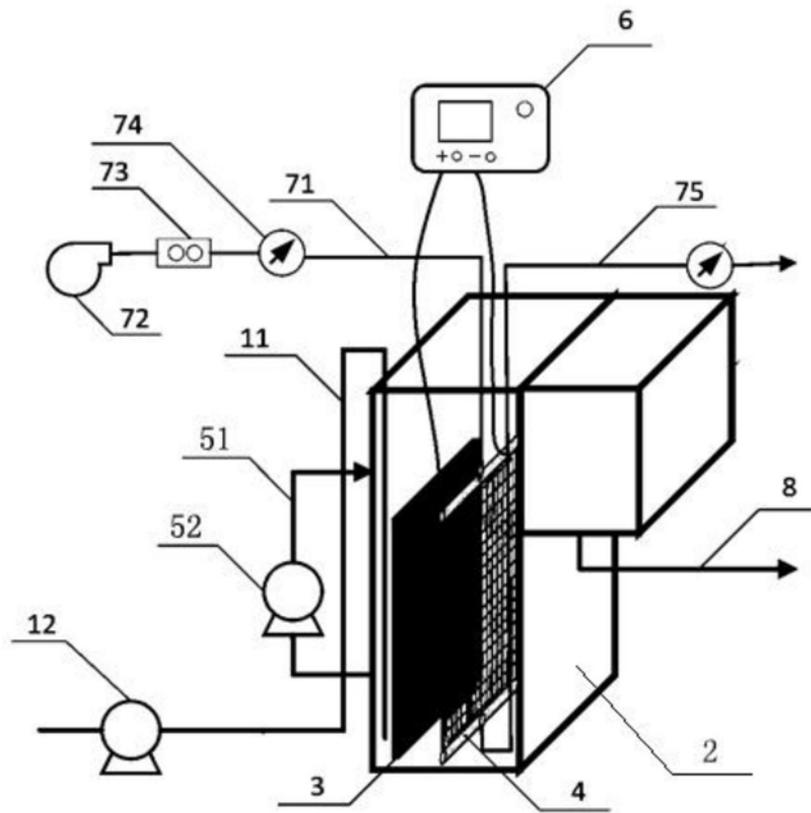


图1

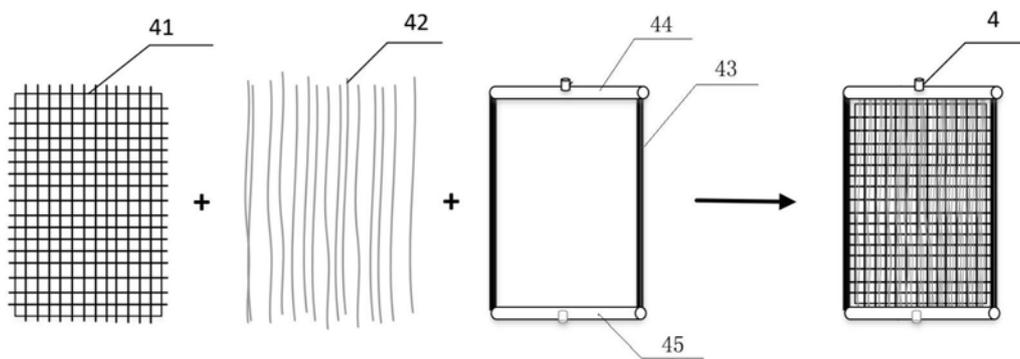


图2