



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105174632 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201510623184. 1

(22) 申请日 2015. 09. 26

(71) 申请人 哈尔滨工程大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区南通大街 145 号哈尔滨工程大学科技处知识产权办公室

(72) 发明人 朱丽楠 禾海伶 王春丽 施悦 米海蓉 刘桂芳 孙勇

(51) Int. Cl.

- C02F 9/14(2006. 01)
B63J 4/00(2006. 01)
C02F 1/36(2006. 01)
C02F 1/46(2006. 01)

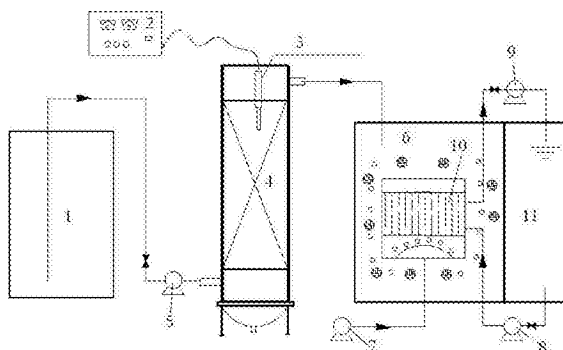
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

超声强化内电解耦合生物法处理船舶污水的装置及方法

(57) 摘要

本发明提供的是一种超声强化内电解耦合生物法处理船舶污水的装置及方法。原水水箱中的船舶生活污水通过蠕动泵进入催化铁内电解柱，安装于催化铁内电解柱中的超声波振动棒发射超声波强化内电解反应，经超声强化内电解反应后的废水再进入曝气池，由 MBR 中的活性污泥进一步对废水中的污染物进行处理，时间继电器控制曝气泵的启停，曝气泵运行时，曝气池内硝化细菌进行好氧硝化反应，同时反抽吸泵抽吸出水，当曝气泵关闭时，曝气池内进行反硝化脱氮作用，抽吸泵停止抽吸。本发明不仅可以有效实现导则中对船舶生活污水氮磷排放的要求，且此装置节省船舶空间，无需硝化液回流，操作管理方便，适合船舶使用。



1. 一种超声强化内电解耦合生物法处理船舶污水的装置,包括原水水箱、蠕动泵、超声发生器、超声波振动棒、催化铁内电解柱、MBR膜生物反应器、曝气泵、抽吸水泵、反洗水泵,其特征是:所述催化铁内电解柱中装填铁系催化剂,所述 MBR 膜生物反应器为一体式膜生物反应器,反应器箱体分为两个区,一个是曝气池即 MBR 处理区,曝气池内设两个帘式的或板式的微滤、超滤膜组件,并投加活性生物填料,另一个是清水池,经膜分离后的清水进入清水池,同时反冲洗用水由清水池供给,原水水箱通过蠕动泵连接催化铁内电解反应柱,由超声发生器控制的超声波振动棒安装在催化铁内电解反应柱上方,催化铁内电解反应柱的出口连接曝气池,曝气泵间歇向曝气池中供气,膜组件通过抽吸水泵连接清水池,清水池与膜组件之间连接反洗水泵。

2. 根据权利要求 1 所述的超声强化内电解耦合生物法处理船舶污水的装置,其特征是:所述铁系催化剂为铁镀有惰性金属的废铁屑、掺杂铜丝的铁刨花或者掺杂铜片的铁刨花。

3. 根据权利要求 2 所述的超声强化内电解耦合生物法处理船舶污水的装置,其特征是:超声发生器的超声频率为  $10 \sim 1000\text{kHz}$ ,功率为  $20 \sim 1000\text{w}$ 。

4. 根据权利要求 3 所述的超声强化内电解耦合生物法处理船舶污水的装置,其特征是:在催化铁内电解柱中设置微波发生器。

5. 一种超声强化内电解耦合生物法处理船舶污水的方法,其特征是:原水水箱中的船舶生活污水通过蠕动泵进入催化铁内电解柱,安装于催化铁内电解柱中的超声波振动棒发射超声波强化内电解反应,超声频率为  $10 \sim 1000\text{kHz}$ 、功率为  $20 \sim 1000\text{w}$ ,超声时间为  $10 \sim 30\text{min}$ ,经超声强化内电解反应后的废水再进入曝气池,由 MBR 中的活性污泥进一步对废水中的污染物进行处理,时间继电器控制曝气泵的启停,曝气泵运行时,曝气池内硝化细菌进行好氧硝化反应,同时反抽吸泵抽吸出水,当曝气泵关闭时,曝气池内进行反硝化脱氮作用,抽吸泵停止抽吸。

6. 根据权利要求 5 所述的超声强化内电解耦合生物法处理船舶污水的方法,其特征是:催化铁内电解柱中填充的催化铁体系为  $\text{Cu/Fe}$ 、 $\text{Ni/Fe}$ 、 $\text{Pd/Fe}$ 、 $\text{Ag/Fe}$ 、 $\text{Mn/Fe}$  或  $\text{Co/Fe}$ 。

7. 根据权利要求 6 所述的超声强化内电解耦合生物法处理船舶污水的方法,其特征是:在船舶生活污水中投加无机盐,所述无机盐为水解呈酸性的且具有絮凝效果的无机盐。

8. 根据权利要求 7 所述的超声强化内电解耦合生物法处理船舶污水的方法,其特征是:在催化铁内电解柱投加催化剂  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MnOOH}$ 、 $\text{FeOOH}$ ,或者加入金属氧化物  $\text{CuO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 或者加入沸石。

9. 根据权利要求 8 所述的超声强化内电解耦合生物法处理船舶污水的方法,其特征是:在酸性环境下在催化铁内电解柱中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  构成 Fenton 体系,在 Fenton 体系中加入过渡金属离子锰、钴、铜、银或镍。

10. 根据权利要求 9 所述的超声强化内电解耦合生物法处理船舶污水的方法,其特征是:在催化铁内电解柱中设置微波发生器,微波功率为  $100 \sim 1000\text{w}$ ,辐照时间为  $1 \sim 10\text{min}$ ,可间隔运行。

## 超声强化内电解耦合生物法处理船舶污水的装置及方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种处理船舶污水的装置与方法,特别是一种可以有效去除船舶生活污水中的氮磷污染物的装置与方法。

### 背景技术

[0002] 伴随着航运事业和现代海洋开发技术飞速发展,世界上约 70%~80% 的货运都由船舶负责,而船舶运行过程中不可避免地会排放船舶污水。由于船舶污水的污染负荷高,大量有机物和氮磷元素进入水体,导致藻类和微生物等过度生长繁殖,水体富营养化引发赤潮和水华,严重影响了海洋生态环境的可持续发展。目前关于船舶污水治理的研究还停留在有机物、SS 等污染指标,而国际海事组织(International Maritime Organization,简称 IMO) 在 MARPOL 第 64 次会议上,通过了《2012 年生活污水处理装置排放标准和性能试验导则》,导则新增了总氮和总磷的排放要求,将于 2016 年 1 月 1 日起代替 MEPC. 159(55) 决议。为了适应新的排放标准,保护海洋环境,采取有效的水处理技术去除船舶污水中的污染物具有重要意义。

[0003] 目前,国内外船舶生活污水的处理技术主要集中在膜生物反应器(MBR)对于有机物和 SS 的去除效果,而对于 MBR 脱氮除磷的研究较少,仅有的研究也主要将城市生活污水脱氮除磷的 A<sup>2</sup>/O 工艺或混凝、高级氧化等物化方法与 MBR 联合起来。采用投加聚合铝盐或铁盐的方法,虽然可以有效去除污水中的磷元素,但对总氮的去除没有效果。且投加药剂的物化方法存在处理成本高、污泥产生量大且难处理等问题。将传统的 A/O 工艺、A<sup>2</sup>/O 工艺与 MBR 反应器联合起来用于船舶生活污水的脱氮除磷,其去除效果较好,但存在反应装置占地过大,过度浪费有限的船舶空间的问题。同时,A/O 工艺、A<sup>2</sup>/O 工艺涉及硝化液及污泥的回流问题,增加了操作的难度,不适用于技术有限的船舶上。

[0004] 内电解法基于电化学中的电池反应,金属铁作为阳极材料和其他阴极材料浸没在电解质溶液中发生电化学反应。在此电化学反应中产生的新生态 [H] 和 Fe<sup>2+</sup>等可与废水中的多种污染物发生氧化还原反应,不仅可以破坏发色、助色基团,还能将大分子物质断裂为小分子物质,有效达到脱色和提高废水可生化性的目的。电化学腐蚀产生的 Fe<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>可与正磷酸盐反应生成沉淀,有效去除废水中的 P 元素,在碱性条件下,Fe<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>还可以生成絮凝剂 Fe(OH)<sub>2</sub>和 Fe(OH)<sub>3</sub>,对水中的胶体和悬浮物有絮凝作用,净化废水。但内电解技术也存在以下缺陷:反应需在酸性或充氧条件下发生,需要调节进出水 pH 值,且此种情况下铁腐蚀速度加快,曝气增加了运行成本;体系运行一段时间后容易出现原料板结和堵塞现象,降低处理效果。基于铁炭内电解技术存在的技术缺陷,催化铁电解技术改用投加惰性金属做阴极材料,与铁形成原电池增大两极间的电位差,并加速阳极铁的腐蚀。催化铁技术无需调节进出水 pH,无需增加曝气措施就可获得高效的电化学体系。催化铁体系中阴极惰性金属的种类、不同的材料配比、材料的物理性质和金属两极的搭载方式都将影响电解效率。用于废水处理的铁原料常采用机械加工产生的废铁屑或铁刨花,采用在废铁屑中加入惰性金属丝、片或在铁刨花上镀惰性金属的方式构成电化学系统。该体系与铁屑内电解技术的

区别在于惰性金属阴极具有电化学催化作用,可以使吸附在金属表面的难降解有机物直接还原。单质铁为电子供体,而有机物为电子受体,有机物得电子破坏原有官能团(如碳双键断裂、偶氮键加氢还原、硝基还原为胺基、卤代有机物脱氯等),难降解有机物脱色或分解为小分子有机物,废水可生化性提高。催化铁电解系统处理效果好、操作简便,克服了铁炭内电解系统 pH 适应范围小、铁消耗量大且容易发生堵塞等缺陷。

[0005] 超声波是频率大于 16kHz 的弹性波,具有能量集中、穿透力强、简洁高效、无二次污染等特点,将其作为催化内电解的强化措施可极大地提升内电解效率。超声强化内电解技术主要利用以下作用:①空化作用,超声作用产生的空化泡在迅速崩溃过程中,瞬间能产生 5000K 的高温、50MPa 高压,并伴随有强烈的冲击波和达 100m/s 速度的微射流。5000K 的高温对挥发进入空化泡内的有机气体有热解断键作用,使得有机物得到降解。同时,声化学产生的高温高压条件可使水分子  $H_2O$  分解为  $\cdot H$  和自由基或者生成  $H_2O_2$ ,产生的氧化性自由基扩散到水体中,和有机物发生反应。而空化泡崩灭产生的冲击波和高速射流可使自由基及  $H_2O_2$  进入到空化泡外本体溶液中,通过未配对的电子继续氧化降解水中的有机物。此外,空化产生的高温高压足以使空化泡表层的水分子成为超临界水(SCW),可能存在瞬态超临界水加速氧化和水解,特别有利于常规条件下难溶解、大分子有机物的降解。②振荡破碎和搅拌作用,超声波能量极强,在溶液中传播时能加强铁炭颗粒间的相互碰撞作用,使活性炭颗粒被粉碎成细小颗粒,从而增大了比表面积。同时,超声波推动溶液流向反应器的各个角落,使铁炭颗粒在反应器中分布更均匀而无死角。③再生作用,超声波对活性炭吸附的有机分子的降解、释放可在一定程度上再生活性炭,提高处理效果,延长活性炭使用寿命。超声强化内电解技术可以缩短污染物去除时间,减小处理装置体积,节省成本。

[0006] 为了更加强化催化铁内电解技术发挥的效率,除了增加超声强化措施外,往往还可采用其他强化技术。如在内电解反应中增加微波辐照工序,微波诱导可促进铁屑内电解反应床上吸附的有机污染物解析、脱附,加速污染物的降解,提高去除效率。或者可以采用投加无机盐的方式,提高废水的电导率,加快电化学反应的进行。在内电解系统中投加氧化性物质,如  $H_2O_2$ ,  $NaClO$  等等,投加的氧化物质可以和内电解发生协同作用,产生  $\cdot OH$  自由基、 $O_3$  等,使得电极电势提高,电子亲和力增强,从而更快速的氧化有机物。而在铁炭内电解系统中加入  $H_2O_2$ ,在酸性条件下可构成 Fenton 体系,在内电解产生的铁离子的催化作用下,Fenton 反应可产生大量的强氧化性羟基自由基,可有效氧化分解废水中难降解污染物,大幅度提高废水的可生化性。在内电解柱中投加金属氧化物,如  $MnO_2$ ,它不仅可以起到催化剂的作用,而其本身还是吸附剂,可以吸附水中的有机物,为内电解氧化有机物提供反应载体。在填料中添加  $Al_2O_3$  可与铁絮凝剂联合起来取得更好的混凝效果。此外,在内电解反应柱间再加入外加电场同样可以强化内电解效果,外电场的加入不仅可以强化废水中的氧化还原反应,还可以在阳极附近产生少量的气体,产生一定的扰动搅拌作用,加强铁炭的接触效率。当外电场电压增加、板间距减小时,场内电流增加使得有机物向电极移动的速度加快,铁炭填料与有机物接触面积增大,从而可提高废水去除效率。

[0007] 以上强化内电解技术均可实现加强内电解效率的目标,在实际应用中可依据废水水质特点和技术操作的可行性来合理选择强化技术,使内电解效率得到有效的提升。

[0008] MBR 是结合了膜分离技术与活性污泥法等生物处理技术而发展起来的一种新型污水处理工艺。它以超滤膜或微滤膜代替了传统活性污泥处理工艺中的二沉池,使出水水

质不受污泥沉降性能的影响。单独的 MBR 反应器由于不含有缺氧和厌氧反应池而使得其脱氮除磷效果较差,有些结合工艺在 MBR 反应器前端增加缺氧和厌氧反应工序使其构成 A/O-MBR 或者 A<sup>2</sup>/O-MBR,其污水处理流程和污泥回流方式同于传统活性污泥法的 A/O 或 A<sup>2</sup>/O 工艺。传统的 A/O-MBR 是在空间上分别设置缺氧搅拌池和好氧曝气池,硝化和反硝化分别在两个反应器内完成。这种装置脱氮效果较好,但需要设置污泥回流工序且缺氧池和 MBR 曝气池分开设置占用了较多的空间。也有研究者为了改善上述反应器除磷效果较差的缺陷而提出了序批式的缺氧/厌氧膜生物反应器。该工艺包括一个缺氧/厌氧反应区和一个好氧曝气区,通过控制好氧池硝化液的回流实现前端反应池中的缺氧和厌氧两种状态,此种工艺下除磷效果有了很大的提高。

## 发明内容

[0009] 本发明在于提供一种抵抗污水负荷冲击能力强、节省船舶空间、操作简便的超声强化内电解耦合生物法处理船舶污水的装置。本发明的目的还在于提供一种不仅可有效去除污水中的氮磷等污染物,同时处理后的废水可回利用的超声强化内电解耦合生物法处理船舶污水的方法。

[0010] 本发明的超声强化内电解耦合生物法处理船舶污水的装置包括原水水箱、蠕动泵、超声发生器、超声波振动棒、催化铁内电解柱、MBR 膜生物反应器、曝气泵、抽吸水泵、反洗水泵,

[0011] 所述催化铁内电解柱中装填铁系催化剂,

[0012] 所述 MBR 膜生物反应器为一体式膜生物反应器,反应器箱体分为两个区,一个是曝气池即 MBR 处理区,曝气池内设两个帘式的或板式的微滤、超滤膜组件,并投加活性生物填料,另一个是清水池,经膜分离后的清水进入清水池,同时反冲洗用水由清水池供给,

[0013] 原水水箱通过蠕动泵连接催化铁内电解反应柱,由超声发生器控制的超声波振动棒安装在催化铁内电解反应柱上方,催化铁内电解反应柱的出口连接曝气池,曝气泵间歇向曝气池中供气,膜组件通过抽吸水泵连接清水池,清水池与膜组件之间连接反洗水泵。

[0014] 本发明的超声强化内电解耦合生物法处理船舶污水的装置还可以包括:

[0015] 1、所述铁系催化剂为铁镀有惰性金属的废铁屑、掺杂铜丝的铁刨花或者掺杂铜片的铁刨花。

[0016] 2、超声发生器的超声频率为 10 ~ 1000kHz,功率为 20 ~ 1000w。

[0017] 3、在催化铁内电解柱中设置微波发生器。

[0018] 本发明的超声强化内电解耦合生物法处理船舶污水的方法为:

[0019] 原水水箱中的船舶生活污水通过蠕动泵进入催化铁内电解柱,安装于催化铁内电解柱中的超声波振动棒发射超声波强化内电解反应,超声频率为 10 ~ 1000kHz、功率为 20 ~ 1000w,超声时间为 10 ~ 30min,经超声强化内电解反应后的废水再进入曝气池,由 MBR 中的活性污泥进一步对废水中的污染物进行处理,时间继电器控制曝气泵的启停,曝气泵运行时,曝气池内硝化细菌进行好氧硝化反应,同时反抽吸泵抽吸出水,当曝气泵关闭时,曝气池内进行反硝化脱氮作用,抽吸泵停止抽吸。

[0020] 本发明的超声强化内电解耦合生物法处理船舶污水的方法还可以包括:

[0021] 1、催化铁内电解柱中填充的催化铁体系为 Cu/Fe、Ni/Fe、Pd/Fe、Ag/Fe、Mn/Fe 或

Co/Fe。

[0022] 2、在船舶生活污水中投加无机盐,所述无机盐为水解呈酸性的且具有絮凝效果的无机盐,优选为  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  或海水。

[0023] 3、在催化铁内电解柱投加催化剂  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnOOH}$ ,  $\text{FeOOH}$ , 或者加入金属氧化物  $\text{CuO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  或者加入沸石。

[0024] 4、在酸性环境下在催化铁内电解柱中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  构成 Fenton 体系,在 Fenton 体系中加入过渡金属离子锰、钴、铜、银或镍。

[0025] 5、在催化铁内电解柱中设置微波发生器,微波功率为 100 ~ 1000w,辐照时间为 1 ~ 10min,可间隔运行。

[0026] 在本发明中缺氧 / 好氧间歇式 MBR 装置中只设置一个 MBR 反应池,通过时间继电器控制曝气泵曝气时间实现时间序列上的缺氧 / 好氧模式的转换,从而控制 MBR 供氧条件,完成 MBR 硝化反硝化脱氮及有机物的去除,而前端的催化内电解柱对磷的去除效果较好。故本发明提供的催化内电解—缺氧 / 好氧间歇式 MBR 反应装置不仅可以有效实现导则中对船舶生活污水氮磷排放的要求,且此装置节省船舶空间,无需硝化液回流,操作管理方便,适合船舶使用。

[0027] 本发明超声强化内电解耦合生物法处理船舶生活污水的装置主要由原水水箱、蠕动泵、超声发生器、超声波振动棒、催化铁内电解柱、一体式 MBR 膜生物反应器、曝气泵、反抽吸水泵、反洗水泵、膜组件、压力表及时间继电器等组成。催化铁内电解柱中装填镀有惰性金属(如铜)的废铁屑或掺杂铜丝、铜片的铁刨花。连接超声发生器的超声波振动棒插在催化内电解柱中发射超声波。MBR 为一体式膜生物反应器投加填料构成的复合式膜生物反应器,反应器中同时存在悬浮型和附着型微生物。填料上附着了大量的微生物,反应器内微生物量增加,系统有机物降解能力和抗冲击负荷能力增强。而且由于丝状菌可附着在填料上,可有效改善污泥膨胀问题,填料上形成的生物膜也可强化系统的脱氮除磷功能。MBR 反应器外观由不锈钢板焊制,反应箱体、电器控制和泵阀等采用一体式设计。MBR 箱体分为两个区,一个是曝气池即 MBR 处理区,曝气池内设两个帘式的或板式的微滤、超滤膜组件,并投加活性生物填料,另一个是清水池,经膜分离后的清水进入清水池,同时反冲洗用水由清水池供给。MBR 中的膜组与抽吸泵和反洗泵相连,抽吸泵通过负压抽吸作用使曝气池中的混合液透过膜组,膜分离出的清水进入清水池。清水池设虹吸管维持液位恒定,以便做反冲洗用水,反洗泵定时对膜进行反冲洗。微孔曝气盘设于曝气池底中部,鼓风机连续曝气,提供足够的溶解氧,同时曝气产生的气泡及水流的剪切和冲刷作用可对膜进行清洗。时间继电器控制曝气泵的启停和工作时间,从而实现 MBR 的缺氧和好氧模式转换。

[0028] 原水箱中的船舶生活污水通过蠕动泵进入内电解反应柱,安装于内电解柱中的超声波振动棒发射超声波强化内电解反应,提高废水的可生化性。超声频率可选用 10 ~ 1000kHz,功率可选用 20 ~ 1000w,超声时间可为 10 ~ 30min,可间隔运行。经超声强化内电解反应后的废水再进入曝气池,由 MBR 中的活性污泥进一步对废水中的污染物进行处理。时间继电器控制曝气泵的启停,曝气泵运行时,池内硝化细菌进行好氧硝化反应,同时反抽吸泵抽吸出水。当曝气泵关闭时,池内进行反硝化脱氮作用,抽吸泵停止抽吸。

[0029] 本发明超声强化内电解耦合生物法处理船舶污水的方法和装置中还包括一下扩展:

- [0030] 1. 所述的催化铁体系可以为 Cu/Fe、Ni/Fe、Pd/Fe、Ag/Fe、Mn/Fe、Co/Fe 等。
- [0031] 2. 在处理的废水中投加无机盐可提高废水的电导率从而加快电解反应, 尤其可投加水解呈酸性的且具有絮凝效果的无机盐, 如  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  等。针对船舶在大海中航行的优势, 也可在原水中掺入海水增加其电导率。
- [0032] 3. 可在内电解柱中投加催化剂  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnOOH}$ ,  $\text{FeOOH}$  来促进电解反应进行, 或者可以加入金属氧化物  $\text{CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等来强化电化学反应, 另外该体系内还可加入沸石来促进反应的进行。
- [0033] 4. 在酸性环境下可在内电解柱中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  构成 Fenton 体系, 提高废水的可生化性。在 Fenton 体系中, 可加入过渡金属离子如锰、钴、铜、银、镍等可以加速  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解。
- [0034] 5. 前端的催化电解铁柱中还可以增加超声波来强化内电解作用, 采用在电解柱内悬挂或固定超声波振动棒的方式实现。其中超声频率可选用 10 ~ 1000kHz, 功率可选用 20 ~ 1000w, 超声时间可为 10 ~ 30min, 可间隔运行。
- [0035] 6. 可设置微波发生器来实现微波对内电解反应的强化, 微波功率可为 100 ~ 1000w, 辐照时间为 1 ~ 10min, 可间隔运行。
- [0036] 7. MBR 反应器中投加的填料可为组合填料、立体弹性填料、多孔悬浮球填料、活性生物填料等, 填料的投加率可在 30% 左右。
- [0037] 8. MBR 间歇运行方式可采用连续进水, MBR 反应器的缺氧 / 好氧间歇式可采用搅拌 1h, 曝气同时反抽吸出水 1h 的方式。时间继电器控制曝气泵曝气时间。曝气时抽吸出水, 停止曝气时搅拌的运行方式, 其具体各阶段运行时间可依据污染物浓度及 C/N 有所调整。
- [0038] 本发明的优势在于:
- [0039] 采用超声强化内电解的方式可以利用超声的空化作用加强氧化还原反应。同时超声的振荡和破碎作用可增大铁和炭、铁和惰性金属的接触效率, 而且超声有再生内电解填料的作用, 延长其使用寿命。采用超声强化内电解不仅可以提高污染物去除效率, 还能加快反应时间、缩小反应装置、节省船舶空间。内电解柱中废铁屑电解产生的三价铁离子是良好的絮凝剂, 可有效去除污水中的 P 元素, 无需投加其他混凝剂; 内电解过程可有效提高废水的可生化性, 提高后续 MBR 去除有机物效能, 同时有利于废水中难降解有机物的去除; 内电解过程中产生的铁元素进入 MBR 中将促进反应器中微生物的生长繁殖, 同时铁离子的絮凝作用可有效改善 MBR 中活性污泥的沉降性能, 减少污泥膨胀的发生; 此反应装置不仅去除污染物效能高且占用船舶空间小, 管理操作也较其他同类装置简便。

## 附图说明

[0040] 图 1 是本发明的流程图。

## 具体实施方式

[0041] 下面举例对本发明做更详细的描述。

[0042] 实施方式 1

[0043] 装置主要由原水水箱 1、蠕动泵 5、超声发生器 2、超声波振动棒 3、催化铁内电解柱 4、一体式 MBR 膜生物反应器 6、曝气泵 7、抽吸水泵 9、反洗水泵 8、膜组件 10、清水箱 11、压力表及时间继电器等组成。

[0044] 经初级过滤的原水进入超声强化内电解柱, 废水中的污染物(主要是可溶性磷酸盐)在超声空化作用、电化学反应、还原作用、絮凝及沉淀作用下得以去除。其中超声频率可选用 10 ~ 1000kHz, 功率可选用 20 ~ 1000w, 超声时间可为 10 ~ 30min, 可间隔运行。催化电解柱中装填的废铁屑或铁刨花的双金属催化体系可以为 Cu/Fe、Ni/Fe、Pd/Fe、Ag/Fe、Mn/Fe、Co/Fe 等。而在内电解填料中投加金属氧化物  $MnO_2$ ,  $CuO$ ,  $Al_2O_3$  等也可以起到催化电解反应的作用, 或者加入  $MnOOH$ ,  $FeOOH$  和沸石提高处理效果。废水中增加无机盐离子可以提高废水的电导率, 从而加速电极材料的腐蚀, 加快电化学反应的进行。故在废水中适当加入水解呈酸性的, 最好是有絮凝作用的无机盐将大大缩短电解反应的时间, 提高污染物去除效率。若废水的生化性较差, 可在酸性条件下加入  $H_2O_2$  构成 Fenton 体系, 提高废水的可生化性。在 Fenton 体系中, 可加入过渡金属离子如锰、钴、铜、银、镍等可以加速  $H_2O_2$  的分解。而经过强化内电解反应后的含有铁离子的废水进入 MBR 反应器, 废水中的有机污染物经活性污泥降解去除, 含氮污染物由硝化反硝化作用去除。处理后的废水经反抽吸泵抽吸透过膜组件进入清水池。装置进水可采用连续进水的方式运行, 而 MBR 反应器的缺氧/好氧间歇式可采用搅拌 1h, 曝气同时反抽吸出水 1h 的方式。时间继电器控制曝气泵曝气时间, 曝气时反应器内为有氧环境, 硝化菌可将氨态氮转化为硝态氮。停止曝气时反应器内形成缺氧环境, 反硝化菌可利用池内有机物将硝态氮转化为亚硝态氮进一步转化为氮气, 从而实现氮的去除。装置进水由蠕动泵手动控制, 出水及反冲洗由 PLC 自动控制。抽吸泵抽吸 13min, 停 2min, 在抽吸泵停止工作的时段进行反冲洗, 反洗泵工作 10s, 暂停 5s, 可有效减缓膜孔堵塞, 延长膜的使用周期, 保证反应器的稳定运行。出水流量可根据抽吸泵的抽吸负压来调节, 抽吸负压在  $-0.01 \sim -0.03\text{Mpa}$  之间, 曝气强度可通过空气流量计调节控制。

#### [0045] 实施方式 2

[0046] 除采用超声强化内电解外, 还可以在内电解体系中加入微波处理来强化其反应过程, 微波功率可在 100 ~ 1000w, 辐照时间可为 1 ~ 10min。其他操作可与实施方式 1 同。

[0047] 本发明的超声强化内电解耦合生物法处理船舶生活污水的装置为:

[0048] 经船舶上排水管道收集来的污水经初级过滤去除较大杂质后进入安装有超声波振荡棒的催化内电解反应柱。反应柱中的电解填料中还可投加  $MnO_2$  等金属氧化物或羟基氧化物或者沸石, 或可在废水中投加相应无机盐来提高废水电导率, 强化内电解过程。电解柱后连接曝气泵间歇运行的 MBR 反应器, 曝气时间由时间继电器控制。MBR 中安装帘式的中空纤维膜组件或板式的微滤、超滤膜组, 反抽吸泵和反冲洗水泵与膜组件相连, 分别负责抽吸出水和冲洗模组。其出水和反洗过程由 PLC 控制, 抽吸泵抽吸 13min, 停 2min, 在抽吸泵停止工作的时段进行反冲洗, 反洗泵工作 10s, 暂停 5s。这种间歇出水并进行反洗的工作模式可有效减缓膜污染, 延长其使用寿命。经此装置处理后的废水还可考虑用于船舶的中水回用, 节省船上淡水资源。

[0049] 本发明的效果是:

[0050] 内电解柱中的超声波振荡棒发射超声波, 其产生的空化作用、振荡破碎和搅拌作用、再生作用对电解柱中的内电解反应有极大的强化效应。此外, 超声空化效应可使污水中的有机物发生化学键断裂、水相燃烧、高温分解或  $\cdot OH$  自由基反应, 且这些极端环境可使常规条件下难溶解的大分子有机物降解, 废水的可生化性提升, 利于后续生物处理工艺的有效进行。



[0051] 催化铁内电解系统中铁会失去电子产生  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ ，其水解产生的  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  是良好的絮凝剂，可与磷酸盐反应去除磷元素。同时，此电化学系统也可产生还原性较强的  $[\text{H}]$ ，且铁本身具有还原作用，使得催化内电解体系有较强的还原能力，可提升难降解有机废水的可生化性且去除硝基苯等难降解有机物。此外，铁是生物细胞氧化酶系中细胞色素的重要组成成分，通过  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  之间的氧化还原反应进行电子的传递，电解产生的铁离子可以参与这种电子传递从而加速生化反应。

[0052] 各种内电解强化方式其反机制主要是：(1) 投加无机盐的强化方式不仅可以使无机盐作为支持电解质增大溶液电导率以提高原电池反应效率，加快铁溶解和释放还原态  $[\text{H}]$ ，还可以产生混凝剂的效能。投加铁盐或铝盐时，其中性或碱性条件下产生的水解化合物具有良好的絮凝作用。此外，在铁炭内电解系统中投加水解呈酸性的盐还可缓解由于废水 pH 持续升高导致的铁腐蚀速率下降、污染物去除效率降低。(2) 微波强化内电解技术主要是微波可与铁屑表面的金属位点发生强烈的相互作用，使得某些表面点位迅速升温，打火放电，最终诱导产生集高能电子辐射、臭氧氧化、紫外光解和非平衡态等离子体等多种反应，具有很高的氧化反应活性。微波诱导可促进铁屑内电解反应床上吸附的有机污染物解析、脱附，加速污染物的降解，提高去除效率。微波还可促进活性炭和铁屑的再生，使其表面持久保持较高反应活性，确保污染物的长期高效去除。(3) 投加  $\text{MnO}_2$  不仅可以起到催化剂的作用，降低反应活化能，提高废水氧化还原能力，而  $\text{MnO}_2$  本身还是吸附剂，可以吸附水中的有机物，为内电解氧化有机物提供了反应载体。在填料中添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，弱酸性介质中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可以溶解产生  $\text{Al}^{3+}$ ， $\text{Al}^{3+}$  进一步水解生成的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  是良好的絮凝剂，其与铁絮凝剂联合起来使用能取得更好的混凝效果。而  $\text{Al}(\text{OH})_3$  在水中还可形成带电的氢氧化铝胶体，可将溶液中的带负电物质吸附在固体颗粒的表面上，起到富集作用和电极作用，为原电池的还原作用打下基础。

[0053] 经过前端强化内电解技术对废水的预处理后，废水中的磷元素和部分有机物得到了有效地去除，同时，废水的可生化性也得到了很大的提升。内电解处理后的废水进入 MBR 反应器中，曝气池内的活性污泥对有机物进一步降解。而间歇运行的曝气泵使反应池内形成缺氧 / 好氧的交替环境，这种环境下优化得到的硝化和反硝化细菌可分别在缺氧和好氧条件下实现硝化和反硝化作用，有效脱除废水中的氮元素。曝气池中投加的填料在培养驯化后可附着大量的微生物，加速有机物的降解。且填料上一定厚度的微生物层还可在空间上形成缺氧和好氧区域，也有助于脱氮的进行。而经生化处理后的废水经微滤或超滤膜组件过滤后进入清水箱，经此套装置处理后的生活污水或可达到中水回用的标准，可用于船舶冲厕用水，节省船上有限的淡水资源。

[0054] 经此超声强化内电解耦合生物法处理后的船舶生活污水不仅可以有效去除污水中的有机物、氮磷等污染物，出水达到回用要求，而且整套装置操作管理方便，体积较小，极大地节省了船舶空间，有望在船舶上得到广泛的应用。

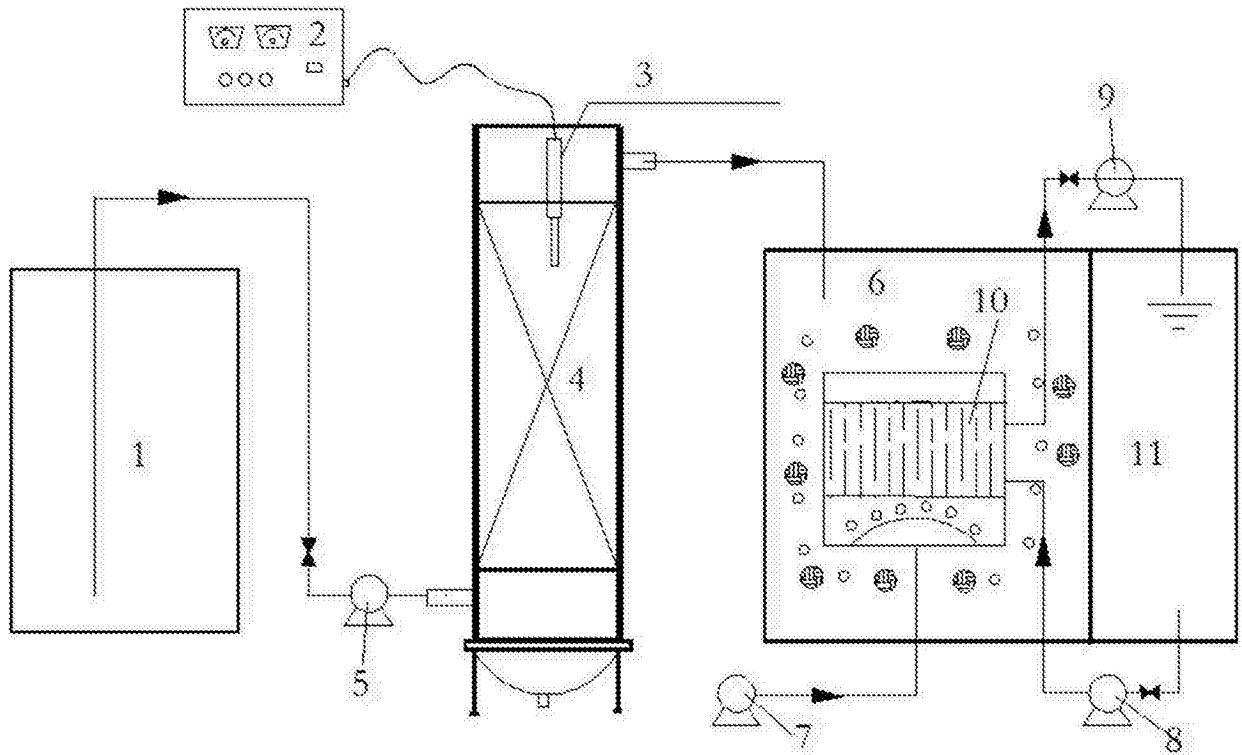


图 1