



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103739161 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 23

(21) 申请号 201310732732. 5

(22) 申请日 2013. 12. 26

(71) 申请人 江南大学

地址 214122 江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号

(72) 发明人 李秀芬 游晓伟 王新华 任月萍

(51) Int. Cl.

C02F 9/14 (2006. 01)

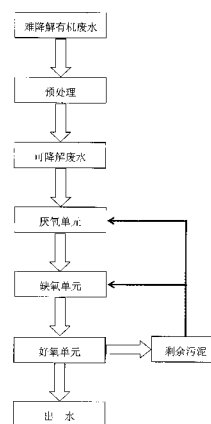
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种低能耗难降解有机废水回用的方法

(57) 摘要

本发明提供一种低能耗难降解有机废水回用的方法,属于难降解废水资源化技术领域,将难降解有机废水通过 pH 调节、水解酸化、芬顿氧化、电解预处理后,采用耦合微生物燃料电池(厌氧生物技术)的膜生物反应器(好氧生物技术)处理难降解有机废水,利用微生物燃料电池所产电能补偿膜生物反应器的电能消耗,同时可使作为微生物燃料电池阴极的膜生物反应器膜组件表面带负电,与膜面污染物间产生静电斥力,以有效减轻膜污染,与传统处理工艺相比,吨废水处理能耗降低 40%~70%,系统的 COD 和氨氮去除率均达 92.0%~99.5%,出水水质符合我国城镇污水处理厂污染物排放标准(GB18918-2002)中的一级 A 标准和行业内回用要求。本发明技术科学合理,对实现难降解有机废水的回用具有重要意义。



1. 一种低能耗难降解有机废水回用的方法,其特征在于:

(1) 进水:难降解有机废水,COD浓度为1000~10000mg/L,氨氮浓度为100~2000mg/L,pH值为1~14,B/C比小于0.2;

(2) 预处理单元:难降解有机废水首先由进水泵打入预单元进行预处理,水力停留时间(Hydraulic Residence Time,HRT)为12~48h,温度为15~35℃,预处理方法包括pH调节、水解酸化、芬顿氧化、电解。

(3) 厌氧处理单元:预处理单元出水自流至微生物燃料电池(Microbial Fuel Cell,MFC)的阳极室进行厌氧处理,HRT为12~48h,温度为15~35℃,阳极材料为碳毡、碳布、石墨及其改性修饰材料;

(4) 缺氧单元:厌氧单元出水自流至缺氧单元,HRT为12~48h,温度为15~35℃,溶解氧浓度为0.1~1.0mg/L;

(5) 好氧单元:缺氧单元出水自流至膜生物反应器(Membrane Bioreactor,MBR)好氧单元,即MFC阴极室,HRT为12~24h,温度为15~35℃,溶解氧浓度为2.0~6.0mg/L,MBR膜组件兼MFC阴极,材料为导电聚合物修饰的不锈钢网、无纺布、碳毡、碳布;

(6) 排水单元:经好氧单元处理后的废水经MBR出水口、排水泵和管道排出回用。

2. 根据权利要求1所述的一种低能耗难降解有机废水回用的方法,其特征在于:废水中的有机物在MFC阳极氧化产生的质子随水流穿越缺氧单元到达MBR好氧单元(即MFC阴极室),与电子和氧气结合生成水,消除了普通MFC阳极易酸化、反馈抑制产电微生物活性的问题。

3. 根据权利要求1所述的一种低能耗难降解有机废水回用的方法,其特征在于:MFC阳极氧化后的剩余有机物也随水流穿越缺氧单元到达MBR好氧单元,进一步好氧矿化去除。

4. 根据权利要求1所述的一种低能耗难降解有机废水回用的方法,其特征在于:缺氧单元使得硝化和反硝化反应得以发生,同时MBR膜组件可高效拦截硝化反硝化菌,系统脱氮效果好。

5. 根据权利要求1所述的一种低能耗难降解有机废水回用的方法,其特征在于:MBR好氧单元中的膜组件同时用作MFC阴极(亦称导电微滤膜),可为MBR膜表面与膜面污染物间提供静电斥力,有效缓解膜污染。

## 一种低能耗难降解有机废水回用的方法

### 技术领域

[0001] 一种低能耗难降解有机废水回用的方法,属于难降解有机废水资源化技术领域。

### 背景技术

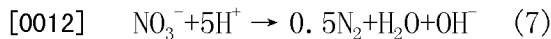
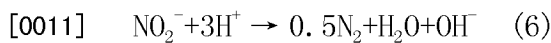
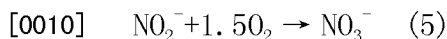
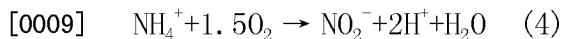
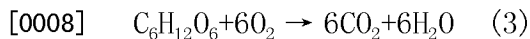
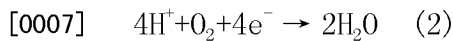
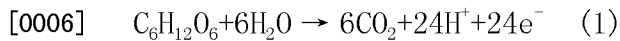
[0002] 近年来,作为废水物理与生物处理技术的优势组合,以剩余污泥产量低和高效脱氮见长、以有机废水资源化(或回用)和无害化为最终目标的膜生物反应器(Membrane Bioreactor, MBR)技术已在有机废水处理领域得到广泛的应用。据统计,我国投入运行或在建的 MBR 有机废水处理工程已超过 300 项,其中,万吨级 MBR 系统近 10 套。然而,国内外实践表明,运行成本和膜污染始终是制约 MBR 稳定运行的主要障碍。微生物燃料电池(Microbial Fuel Cell, MFC)是一项通过阳极产电生物膜降解有机废水中难降解物并产生可持续电能的新技术。像所有燃料电池一样, MFC 发电不是将燃料(废水或废弃物中的难降解物)燃烧,而是在厌氧条件下从燃料分子剥取电子(即微生物呼吸作用产生的电子),并将其通过预定途径(电极和外电路)传递到氧,将原本用于氧化磷酸化生物合成 ATP 的能量转化为电,其中微生物是生化反应的催化剂。MFC 的产电过程通过阳极难降解物(电子供体)的氧化和阴极氧气(电子受体)的还原实现。然而,作为厌氧生物处理技术之一, MFC 难以获得优良的出水水质,与硝化过程、序批式反应器、生物转盘、生物接触氧化等工艺结合,甚至将 MFC 置于活性污泥法的曝气池中,可改善 MFC 出水水质,但上述过程均无法有效去除系统出水中的悬浮物,难以回用。

[0003] 难生物降解有机废水的水质具有如下特点:(1)水质复杂,副产物多,反应原料常为溶剂类物质或环状结构的化合物,增加了废水的处理难度;(2)废水中由于原料反应不完全和原料或生产中使用的少量溶剂介质进入了废水体系,导致 COD 和 BOD<sub>5</sub> 浓度高;(3)有毒有害物质多,许多难降解污染物对微生物是有毒有害的,如卤素化合物、硝基化合物、具有杀菌作用的分散剂或表面活性剂等,其中多数已被列入我国和美国 EPA 环境优先控制污染物的黑名单中;(4)废水色度高;(5)含盐量高。常见的盐主要为氯化物、硫酸盐和磷酸盐等;(6)微生物需要的营养元素比例严重失调,除含氮高以外,其中的难降解物多为难生物降解、毒害性化合物,且磷元素较为缺乏;(7)水质变化大,可生化性差,相对分子量大的难降解物占优势, BOD/COD 值很低,接近或低于 0.1。

[0004] 纵观国内外针对难降解有机废水的处理技术研究和工程实践,可以发现主要存在以下几个问题:(1)常规方法处理废水的效率不高,有些毒害性化合物难以去除,出水不能真正达到排放标准;(2)一些特殊工艺或设备投资较大,处理废水的成本较高,难以推广应用;(3)系统较为复杂,运行操作要求较高,稳定性有待改善。

[0005] 本发明以难降解有机废水为处理对象,提出了耦合 MFC(厌氧生物技术)的 MBR(好氧生物技术)处理难降解有机废水新技术,该技术具有如下优势:①预处理单元可将有机废水中的难降解有机物转化为易生物降解的小分子有机物,提高后续生物处理单元的处理效果。②有机废水中大部分难降解有机物在 MFC 阳极发生氧化反应(反应式 1),产生的电子经由阳极和外电路传递到 MFC 阴极,回收的电可用于补偿 MBR 的高运行成本。

③MFC 阳极氧化产生的质子随水流穿越缺氧单元到达 MBR 好氧单元（即 MFC 阴极室），与电子和氧气结合生成水（反应式 2），消除了普通 MFC 阳极易酸化、反馈抑制产电微生物活性问题。④MFC 阳极氧化后的剩余难降解物也随水流穿越缺氧单元到达 MBR 好氧单元，进一步好氧矿化去除（反应式 3），MBR 膜过滤出水水质良好。⑤缺氧单元使硝化反硝化反应得以发生，同时膜组件可高效拦截硝化反硝化菌，系统脱氮效果好（反应式 4-7）。⑥ MBR 中的膜组件同时用作 MFC 阴极（亦称导电微滤膜），可为 MBR 膜表面与膜面污染物间提供静电斥力，有效缓解膜污染。



## 发明内容

[0013] 本发明的目的在于发明一种能耗低、出水水质优良的难降解有机废水回用的方法。

[0014] 本发明的技术工艺包括以下几个步骤：

[0015] 1、进水：难降解有机废水，COD 浓度为 1000 ~ 10000mg/L，氨氮浓度为 100 ~ 2000mg/L，pH 值为 1 ~ 14，B/C 比小于 0.2；

[0016] 2、预处理单元：难降解有机废水首先由进水泵打入预单元进行预处理，水力停留时间 (Hydraulic Residence Time, HRT) 为 12 ~ 48h，温度为 15 ~ 35℃；预处理方法包括 pH 调节、水解酸化、芬顿氧化、电解。

[0017] 3、厌氧处理单元：预处理单元出水自流至 MFC 的阳极室进行厌氧处理，HRT 为 12 ~ 48h，温度为 15 ~ 35℃，阳极材料为碳毡、碳布、石墨及其改性修饰材料；

[0018] 4、缺氧单元：厌氧单元出水自流至缺氧单元，HRT 为 12 ~ 48h，温度为 15 ~ 35℃，溶解氧浓度为 0.1 ~ 1.0mg/L；

[0019] 5、好氧单元：缺氧单元出水自流至 MBR 好氧单元，即 MFC 阴极室，HRT 为 12 ~ 24h，温度为 15 ~ 35℃，溶解氧浓度为 2.0 ~ 6.0mg/L，MBR 膜组件兼 MFC 阴极，材料为导电聚合物修饰或制备的不锈钢网、无纺布、碳毡、碳布

[0020] 6、排放单元：经好氧单元处理后的废水经 MBR 出水口、排水泵和管道排出回用。

[0021] 本发明的优点

[0022] 1、预处理单元可使废水中的大部分有毒化合物转化为小分子有机物，降低 COD，从而提高废水的可生化性，同时，将 pH 值调节为中性；

[0023] 2、有机废水中大部分难降解物在 MFC 阳极室发生厌氧氧化反应，产生的电子经由 MFC 阳极和外电路传递到 MFC 阴极，通过外阻回收其电能并用于补偿 MBR 运行成本；

[0024] 3、MFC 阳极氧化产生的质子随水流穿越缺氧单元到达 MBR 好氧单元（即 MFC 阴极室），与电子和氧气结合生成水，消除了普通 MFC 阳极易酸化、反馈抑制产电微生物活性的

问题；

[0025] 4、MFC 阳极氧化后的剩余难降解物也随水流穿越缺氧单元到达 MBR 好氧单元，进一步好氧矿化去除；

[0026] 5、缺氧单元的存在使得硝化反硝化反应得以发生，同时膜组件可高效拦截硝化反硝化菌，系统脱氮效果好；

[0027] 6、MBR 中的膜组件同时用作 MFC 阴极（亦称导电微滤膜），可为 MBR 膜表面与膜面污染物间提供静电斥力，有效缓解膜污染；

[0028] 7、与传统处理工艺相比，吨有机废水处理能耗降低 40%~70%，系统 COD 和氨氮去除率均为 92.0%~99.5%，出水水质符合我国城镇污水处理厂污染物排放标准（GB18918-2002）中的一级 A 标准和行业内回用要求。

#### 附图说明

[0029] 图 1 为本发明的工艺流程图。

#### 具体实施方式

[0030] 实施例 1：MFC 阳极采用碳毡，MBR 膜组件采用石墨烯+聚偏氟乙烯修饰无纺布。系统进水水质如下：COD 浓度为 1000mg/L，氨氮 100mg/L，pH 值为 8，B/C 比为 0.2；预处理采用水解酸化法，HRT 为 12h；厌氧单元的 HRT 为 8h；缺氧单元 HRT 为 10h，溶解氧浓度为 0.2mg/L；好氧单元的 HRT 为 6h，溶解氧浓度为 4.0mg/L；温度为 25℃。

[0031] 实施例 2：MFC 阳极采用碳布，MBR 膜组件采用聚苯胺修饰不锈钢网。系统进水水质如下：COD 浓度为 5000mg/L，氨氮 1000mg/L，pH 值为 3，B/C 比为 0.1；预处理采用芬顿氧化法，HRT 为 0.5h，调节 pH 值至 7.0；厌氧单元的 HRT 为 24h；缺氧单元 HRT 为 12h，溶解氧浓度为 0.5mg/L；好氧单元的 HRT 为 8h，溶解氧浓度为 2.0mg/L；温度为 30℃。

[0032] 实施例 3：MFC 阳极采用石墨，MBR 膜组件采用石墨烯修饰碳布。系统进水水质如下：COD 浓度为 10000mg/L，氨氮 2000mg/L，pH 值为 12，B/C 比为 0.1；预处理采用电解法，HRT 为 0.5h，调节 pH 值至 7.0；厌氧单元的 HRT 为 30h；缺氧单元 HRT 为 20h，溶解氧浓度为 0.1mg/L；好氧单元的 HRT 为 12h，溶解氧浓度为 6.0mg/L；温度为 35℃。

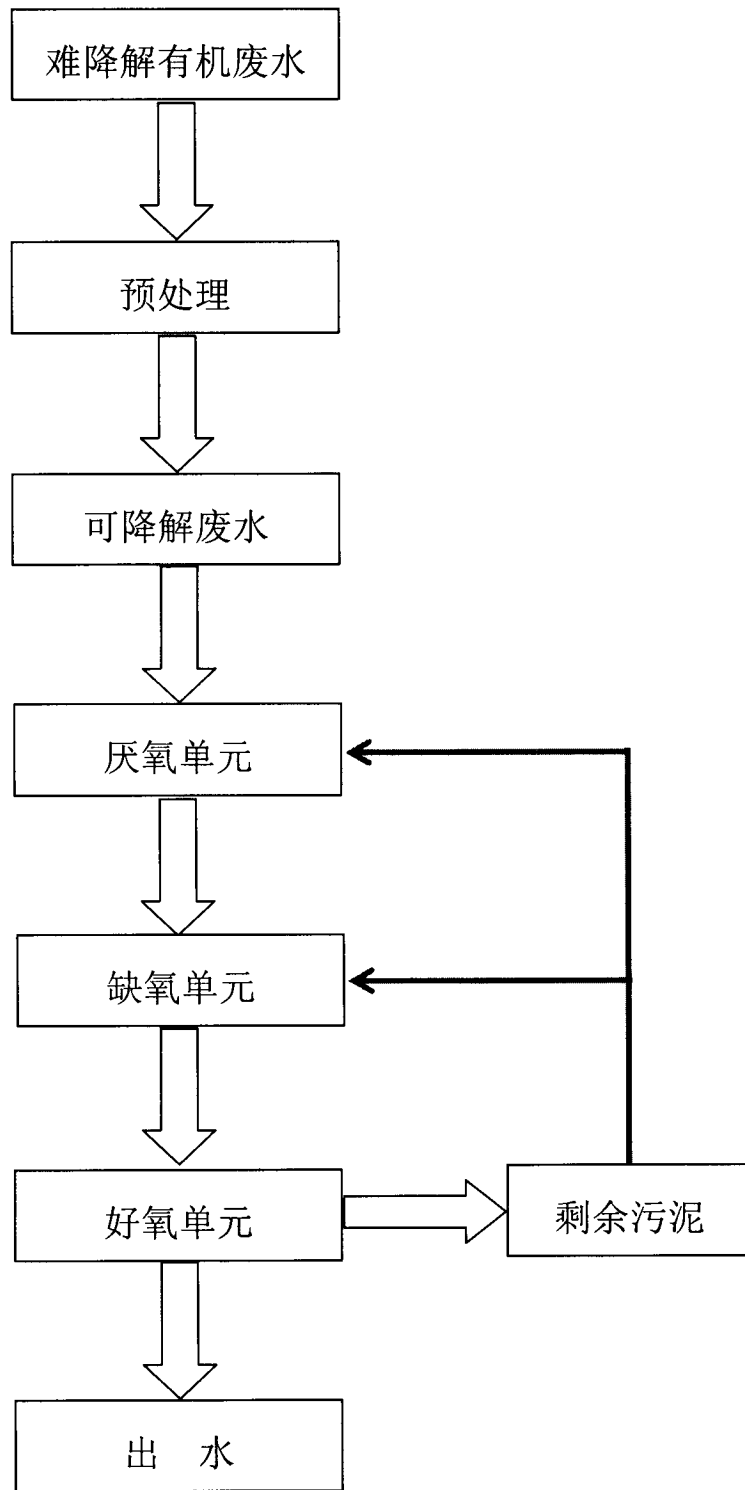


图 1