

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780005578.4

[51] Int. Cl.

*B01D 63/08 (2006.01)*

*B01D 65/04 (2006.01)*

*B01D 65/08 (2006.01)*

*B01D 71/02 (2006.01)*

*C02F 3/10 (2006.01)*

*C02F 3/12 (2006.01)*

[43] 公开日 2009 年 3 月 11 日

[11] 公开号 CN 101384343A

[22] 申请日 2007.2.17

[21] 申请号 200780005578.4

[30] 优先权

[32] 2006.2.17 [33] DE [31] 102006008453.5

[86] 国际申请 PCT/EP2007/001383 2007.2.17

[87] 国际公布 WO2007/093441 德 2007.8.23

[85] 进入国家阶段日期 2008.8.15

[71] 申请人 ITN 纳诺维森股份公司

地址 德国萨尔布吕肯

[72] 发明人 G·布劳恩 K·G·加布里尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 温宏艳 林 森

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

废水净化方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于废水净化的过滤装置，优选用于污水处理设备，特别地用于小型污水处理设备，包含至少一个用于分离出微生物的陶瓷基膜，涉及一种具有上述过滤装置的污水处理设备，一种净化废水的方法，特别是在污水处理装置中，其中废水中存在的微生物被至少一个陶瓷基膜的组件分离出去，并且也涉及陶瓷基膜作为过滤器用于从废水中分离出微生物和任选地细微的固体的用途。

1、一种用于废水净化的过滤用具，优选用于污水处理设备，特别地用于小型污水处理设备，包含至少一个用于分离出微生物的陶瓷基膜。

2、根据权利要求1要求保护的过滤用具，其特征在于所述膜是由多孔陶瓷制成的膜板。

3、根据权利要求2要求保护的过滤用具，其特征在于所述膜板具有涂层，该涂层包含至少部分地由纳米级颗粒组成的分离层。

4、根据权利要求3要求保护的过滤用具，其特征在于所述涂层包含至少一层进一步的多孔层，该多孔层设置在膜板和分离层之间。

5、根据权利要求3或4之一要求保护的过滤用具，其特征在于所述涂层的厚度在100nm和150 $\mu$ m之间，优选在500nm和100 $\mu$ m之间，尤其从大约25 $\mu$ m至60 $\mu$ m。

6、根据权利要求2到5之一要求保护的过滤用具，其特征在于所述膜板的多孔陶瓷具有孔，所述孔的直径在100nm和10 $\mu$ m之间，特别优选地在500nm和6 $\mu$ m之间，尤其在500nm和3 $\mu$ m之间。

7、根据权利要求3到6之一要求保护的过滤用具，其特征在于所述分离层具有孔，所述孔的直径在1nm和1400nm之间，优选在50nm和300nm之间，特别优选地在200nm和300nm之间。

8、根据权利要求2到7之一要求保护的过滤用具，其特征在于所述膜板的多孔陶瓷是氧化物陶瓷，特别地基于氧化铝的氧化物陶瓷。

9、根据权利要求3到8之一要求保护的过滤用具，其特征在于所述分离层的纳米颗粒是氧化物纳米颗粒，其优选地选自：氧化铝，二氧化锆，二氧化钛和其混合物。

10、根据权利要求2到9之一要求保护的过滤用具，其特征在于所述膜板内部具有至少一条用于排出净化后的废水的通道。

11、根据权利要求2到10之一要求保护的过滤用具，其特征在于具有至少两块膜板。

12、根据权利要求11要求保护的过滤用具，其特征在于所述至少两块膜板彼此基本平行设置。

13、根据权利要求12要求保护的过滤用具，其特征在于彼此基本上平行设置的多个模板间的距离总是基本上相同。

14、根据权利要求2到13之一要求保护的过滤用具，其特征在于模板的厚度在0.15mm和20mm之间，优选在0.5mm和10mm之间，尤其是大约6mm。

15、一种污水处理设备，特别是小型污水处理设备，其特征在于具有至少一个权利要求1至14之一要求保护的过滤用具。

16、根据权利要求15要求保护的污水处理设备，其特征在于其具有至少一个用于废水的活化池。

17、根据权利要求15或16之一要求保护的污水处理设备，其特征在于其具有至少一个用于废水的二次澄清池。

18、一种用于废水净化的方法，特别是在污水处理设备中，其特征在于位于废水中的微生物被通过至少一个陶瓷基膜分离出来。

19、根据权利要求18要求保护的方法，包含在至少一个活化池中通过微生物进行的废水的生物净化过程。

20、根据权利要求18或19要求保护的方法，包含在至少一个二次澄清池中进行的废水的二次净化过程。

21、根据权利要求18至20之一要求保护的方法，其特征在于微生物通过至少一个在权利要求1至14之一中要求保护的过滤用具从废水中分离出来。

22、根据权利要求21要求保护的方法，其特征在于微生物通过具有彼此间平行设置的模板的过滤用具分离出来。

23、一种陶瓷基膜作为过滤器用于从废水中分离出微生物的用途。

24、根据权利要求23要求保护的用途，其特征在于陶瓷基膜是由多孔陶瓷制成的模板，其配备有一层，如果合适，多层涂层，所述涂层包括至少部分由纳米级颗粒组成的分离层。

## 废水净化方法

本发明涉及一种用于废水净化的过滤装置,优选用于污水处理设备;涉及一种具有所述过滤装置的污水处理设备;涉及一种净化废水的方法,特别是污水处理设备中的废水;并且也涉及一种陶瓷基膜用于从废水中分离微生物,并且如果适合,也分离出细小的固体,的用途。

在第一步中,除了使用筛网和沉淀池(settling tank)来除去废水中的粗粒部分之外,常规的污水处理设备还包括活化池和二次澄清池。在活化池中,微生物被使用以分解粪便物质或其他有机物质。被使用的微生物从在活化池下游的二次澄清池的废水中再次通过沉降分离出来,和部分地循环至活化池中。微生物的完全分离不可能通过沉降过程来完成,并且因此有害于健康的微生物有时能与废水一起排入环境中。然而,欧盟用于保持水体清洁的指令,其指导方针已经基本转变为国家立法,规定在欧洲范围基础上只有基本脱除微生物的生物净化废水才可以被允许流入到环境中。微生物一般地被可靠地分离微生物的细小过滤器分离出来。

在德国,主要在农村地区,特别是在东德,主要由于技术或经济的原因,当前估计五百三十万人没有连入市政废水管线(grid)。作为上述欧盟指令影响的结果,所涉及的人群必须在2005年12月31日以前通过连入市政管线或是通过小型污水处理设备的运转提供设施。这个形势创造出迄今持续存在的对分散的废水处理设备的高的需求。

小型污水处理设备相对广泛地分布,该小型污水处理设备包含圆形混凝土容器,其被再次细分成三个腔(初步澄清池/活化池/二次澄清池)。首先为了机械地或是通过简单沉降去除废水中的粗粒部分,初步澄清池被使用。分离出的粗粒部分必须以有规律的时间间隔泵出。活化池含有微生物,其执行生物净化,二次澄清池用于将被引入的微生物分离出来,并将其循环至活化池或初步澄清池。这个设备可以通过下述补充,例如,使用通过膜管通风装置向活化池输入氧气的压缩机,和用于传输过量的淤泥的潜水动力泵。

在活化池中,随着时间流逝,过量净化后的淤泥形成,其必须被有规律地

通过抽吸排出。可替换地，被称为移动床过程的方法也被获知，其中，一定量的过量的淤泥一般被极大地减少。与经典的活化池不同，在移动床方法中，使用了自由浮动的塑料体，其事实上能完全填满活化池。在这种情况下，微生物被发现既在塑料体上也在水中自由悬浮。

近些年来，作为已知的移动床方法的进一步发展，被称为 WSB®方法（流化床-移动床-生物膜方法）已经能够变得完备。所述方法被记载在例如专利 DE10127554 中并且也在专利 DE19623592 中。同样在这些方法中，塑料体作为载体，其能够被微生物定植。WSB®方法中的微生物不管怎样通常局部化地实质上完全地附在载体材料上。而在流化床方法操作中仅仅地在无氧（未经曝气）环境下初始进行，在 WSB®方法中，作为空气引入的结果，被微生物定植的塑料载体最佳地均一地分布在活化区域，并且位于移动悬浮体中，其导致了这个名称 Wirbel-Schwebe-Bett (WSB®) [流化床-移动床]。即使在很大改变的流入量的情形下，例如，在节假日期间，在活化池中的生物系统总是保持完整。

尽管如此，在采用 WSB®方法的废水净化时也存在一些问题，即微生物被排放到环境中，这是指含有微生物的废水被引入活性土壤区域或是引入承受水体。

为了避免有害微生物被引入活性土壤区域和/或为了使被处理废水能够作为家用水被再次利用，因此废水被额外地过滤。

例如，DE19807890 记载了一种污水处理设备，其中污水通过水面下的微孔过滤膜过滤，以便在通过该微孔过滤膜之后排入配水库（service water reservoir）并且再次使用它。专利 DE20315451 记载了一种微孔过滤装置作为一种小型污水处理设备的改装套件，该套件连接在活化池的下游和该污水处理设备的实际出口的上游。

任何情况下，这里使用的有机过滤膜其被布置为模块形式。然而，有机过滤膜具有缺点，它们只能够被不完全的再生或是化学净化，以致所有的这些膜一般地必须在相对短的时间周期（< 1 年）内被更新。此外，有机膜只有有限的机械稳定性，以致在相对高的液体压力下，它们会容易地遭到损坏。在上述的移动床方法中，有机膜的使用变得特别严重，特别是在 WSB®方法中，由于这些因素，作为那些可以在活化池中自由移动的塑料载体颗粒造成的结果，有机膜的机械缺点会导致在短时间内低强度的有机过滤膜会被破坏的结果。

此外，过滤膜的使用也与在过滤时的根本问题相关，覆盖层被沉积在膜的

外表面（其被称作污垢），其对要被过滤的原料附加了阻力。这导致过滤效果急剧下降，引起完全堵塞并因此过滤膜完全失效。

使这个膜上的覆盖层脱离需要定期的清洁。在这个操作中，渗透流被反向，以使之前的过滤水以相反方向被泵回穿过过滤膜（反洗）。结果是，覆盖层至少部分地被脱离，得到结果为，其过滤效果的效率在一定时间内再次提升。不过，这个程序通常需要一个单独的设备。此外，清洁的代价是损失已经过滤好的水，这样大大降低了整个系统的效率。

本发明的目的是提供一种简单和廉价的解决方案以净化废水。这个解决方案将特别地致力于分离出废水中包含的微生物。已知的现有技术的问题比如被生物的或是机械的行为对过滤膜造成的所述损害或是膜的阻塞和由此造成的复杂的清洗步骤必须被尽可能完全地避免。

这个目的通过具有权利要求 1 的特征的过滤用具、具有权利要求 15 的特征的污水处理设备、具有权利要求 18 特征的方法和包含权利要求 23 特征的用途实现。本发明过滤用具的优选的实施方案在从属权利要求 2 到 14 中陈述。从属权利要求 16 和 17 涉及根据本发明的优选的污水处理设备的实施方案。在从属权利要求 19 到 22 和 24 中，根据本发明的方法的优选实施方案和用途也被陈述。所有权利要求的措辞以参考方式作为该说明书的内容。

本发明提供一种过滤用具，其用于废水净化，特别是配备在污水处理设备中，特别是配备在小型污水处理设备中。它的特点在于它具有至少一个用于分离出微生物的陶瓷基膜。

一种陶瓷基膜的特点在于对生物或化学作用的抗性以及高的机械稳定性。与现有技术中已知的在小型污水处理设备上应用至今的有机过滤膜不同，本发明的具有陶瓷基膜的过滤用具可以因此同样在移动床方法中没有问题的使用，特别是也在根据 WSB®方法操作的小型污水处理设备中。它没有问题地承受得住微生物引起的生物作用并且同时可靠地将它们分离出去。如果需要，细微的固体和悬浮体也可以被可靠地分离出去。同时，它能抵抗机械作用，例如由于浮在活化池中的塑料载体颗粒的。这对于维持膜的周期和寿命都是特别积极引人注意的。

优选地，本发明的过滤用具的膜是由多孔陶瓷制得的膜板。原则上，膜板的形状可以被自由选择。例如，圆形或矩形膜板可以是优选的，与相关各自情

形相配合。

在一个优选的实施方案中，膜板具有涂层。这优选包含至少一个分离层，其至少部分地，在一些优选的实施方案中，基本上完全地，由纳米颗粒组成。优选地，分离层的纳米级颗粒的级分(fraction)为以重量计至少5%，特别优选地以重量计至少25%，特别地以重量计至少40%。

这里所提到的纳米级颗粒意为具有小于1 $\mu\text{m}$ 的中值粒径尺寸的颗粒，优选小于500nm，特别地小于100nm，特别优选地小于50nm。这些尺寸数值涉及通过光散射实验获得的值。

根据本发明，所述膜板涂层可以仅仅由至少一层分离层组成。然而，在一个特别优选的实施方案中，该涂层进一步包含至少一层进一步的多孔层，其布置在膜板和至少一层分离层之间。该至少一层分离层优选是外层，在其上微生物基本被分离掉。

位于膜板上的涂层优选具有100nm至150 $\mu\text{m}$ 的厚度，优选500nm至100 $\mu\text{m}$ ，特别地大约25 $\mu\text{m}$ 至60 $\mu\text{m}$ 。这些数值同样优选地用于下述情况，其涂层由至少一层进一步的多孔层和至少一层分离层组成。

该至少一层分离层的厚度优选在100nm至75 $\mu\text{m}$ 的范围内，特别地在5 $\mu\text{m}$ 至50 $\mu\text{m}$ 的范围内，特别是大约25 $\mu\text{m}$ 。

该至少一层进一步的多孔层厚度优选在100nm至75 $\mu\text{m}$ 的范围内，特别是在5 $\mu\text{m}$ 至50 $\mu\text{m}$ 的范围内，特别是大约25 $\mu\text{m}$ 。

膜板(基底)的多孔陶瓷具有孔，其优选孔径在100nm至10 $\mu\text{m}$ 之间，特别优选地在500nm至6 $\mu\text{m}$ 之间，特别是在500nm至3 $\mu\text{m}$ 之间。

该至少一层进一步的多孔层具有孔，其优选孔径在500nm至2 $\mu\text{m}$ 之间，特别优选地在500nm至1 $\mu\text{m}$ 之间，特别是在600nm至900nm之间。

在膜板配备有至少一层分离层的情况中，特别地，该至少一层分离层的孔尺寸对于分离出微生物非常重要。优选地，分离层的孔的直径是在1nm至1400nm之间，更优选地在50nm至500nm之间，特别是在50nm至300nm之间，特别优选地在200nm至300nm之间。

可能的下面层的孔的尺寸一般地不直接影响微生物的分离。尽管如此，下面层具有比分离层更大的孔尺寸是优选的。特别优选地，关于孔尺寸，有向着较外的分离层的梯度。例如，优选地孔尺寸朝着向外的方向减小。

在该至少一层分离层和膜板中间具有至少一层进一步的多孔层的优选的实施方案中，该至少一层进一步的多孔层的孔尺寸是介于分离层的孔尺寸（最小的孔尺寸）和膜板的孔尺寸（其具有最大的孔）之间。这特指在层内部的孔尺寸的平均数值（因为孔尺寸在层内经常的不均一，如果合适的化，相对于绝对的孔的尺寸可发生重叠，如此，例如，至少一层分离层的最大孔的尺寸可以超过至少一层进一步多孔层的最小孔的尺寸）。

膜板的多孔陶瓷优选为以金属氧化物为基础的陶瓷，特别是氧化铝基的陶瓷。除了如氧化铝陶瓷的氧化物陶瓷外，在进一步的优选实施方案中，非氧化物陶瓷也可以被使用。

分离层的纳米颗粒优选是氧化物纳米颗粒，特别是氧化铝颗粒。此外，特别地，二氧化锆或二氧化钛的纳米颗粒或其他的所述氧化物纳米颗粒也可以是优选的。对于特别薄的分离层，沸石是特别地非常高度地适合的。在进一步优选的实施方案中，纳米颗粒也可以是非氧化物纳米颗粒。

在特别优选的根据本发明的过滤用具的实施方案中，膜板在内部具有至少一条用于净化后的废水排出的通道。尽管如此，优先设置多个通道，其优选地彼此平行的设置，其在膜板内部均一的扩展。

本发明中所要求保护的过滤用具优选地具有至少两个膜板。随各自情况的不同，膜板的数目可以改变很大。例如，为了净化相对小数量的废水，过滤用具优选地具有 3-15 个膜板，特别地 3-10 个膜板。如果更大数量的废水被产出，那么，具有几百个膜板的过滤用具也是可以想象的。

根据本发明的过滤用具优选具有模块化结构，其能够根据各自的需要改变膜板的数量。

在一个根据本发明的过滤用具的特别优选的实施方案中，该至少 2 块膜板被彼此基本平行布置。在这种情况下，进一步优选彼此间基本平行设置的复数块膜板间的距离通常基本相同。

正如上文已有描述，根据各自的情况，根据本发明的过滤用具的膜板的形状原则上可以被自由选择。这同样地在原则上也可以适用于膜板的尺寸，其中，膜板的长度或宽度一般地不超过 150cm。例如，在一个优选的实施方案中，一个矩形膜板具有大约 50cm 的长度和大约 11cm 的宽度。

这里根据本发明的过滤用具的膜板的厚度一般地优选地是在 0.15mm 和

20mm 之间的范围内，特别地在 0.5mm 和 10mm 之间。在一个特别优选的实施方案中，膜板具有大约 6mm 的厚度。

本发明的一种污水处理设备的特点在于其具有至少一个本发明要求保护的过滤用具。优选地，根据本发明的一种污水处理设备是小型污水处理设备，特别地具有用于 1 到 5000 人的净化输出能力（可达 5000 居民数）。

本发明的过滤设备已经被充分的解释。说明书的相应部分通过参考在此被明确的包含于文中。

优选地，本发明要求保护的一种污水处理设备具有至少一个用于废水的活化池。在此，该废水被微生物生物净化。

在根据本发明的污水处理设备的一个进一步优选的实施方案中，至少一个用于废水的二次澄清池连接在该至少一个活化池的下游。

在这种情况下，根据本发明的过滤装置不仅可以被直接连接到活化池，也可以连接到二次澄清池。

正如上文已描述，本发明也包含净化废水的方法，特别是在污水处理设备中。其特点在于位于废水中的微生物通过至少一个陶瓷基膜的机构分离掉。

本发明的方法优选包含通过微生物在至少一个活化池中对废水进行生物净化。

在一个进一步优选的实施方案中，本发明要求保护的方法包含在至少一个二次澄清池中对废水进行二次净化。

本发明同样涉及陶瓷基膜作为过滤器从废水中分离出微生物的用途。

在根据本发明的用途的优选实施方案中，陶瓷基膜是由多孔陶瓷制成的膜板，如果恰当地，其配备有多层涂层，其包含至少部分由纳米级颗粒构成的分离层。

不仅膜板，而且包含分离层的涂层也已经在本发明过滤用具的说明解释部分内容中进行了描述。这里同样地，相应地，参考说明书的相关部分。

通过下列实施例和附图并结合从属权利要求的描述，本发明的上述和其他优点将变得明显。本发明的各个特征可以被各自单独的或是彼此组合起来实施。实施例和附图仅仅用于解释和更好地理解发明，并且绝不能被理解为限定。

在附图中：

图 1：在左侧显示：膜板，用于根据本发明中的过滤装置的优选的实施方案

案，具有引导出净化后的水的通道。各种情况下，在膜中彼此平行设置的多个通道的出口可以被看见。该通道用于将净化后的废水引导出去。

在右侧：根据本发明的适合的模板的横截面的微观细节。在较低的区域（暗的），可以看到模板的多孔陶瓷的相对粗颗粒结构。在顶部（亮的）可以看到多孔陶瓷上的薄涂层（这里仅由分离层组成）的显著较细结构。

图2：显示出通过根据本发明的适合的模板的部分的 SEM 图。可以看到三层，即在左侧为分离层，在中间为进一步的多孔层和在右侧为多孔陶瓷制做的模板。层和模板本身各自由氧化铝构成。分离层和进一步多孔层各自具有大约  $25\mu\text{m}$  的厚度。模板的厚度高达  $3.25\text{mm}$ 。孔尺寸朝向分离层的方向减小，从  $4000$  到  $6000\text{nm}$ （模板）降低到大约  $800\text{nm}$ （中间进一步的多孔层）直到大约  $200\text{nm}$ （分离层）。

图3：显示了根据本发明的过滤用具，具有彼此间平行设置的十个模板。

#### 实施例

在一个长时间的实验中，研究本发明的过滤用具在运行中（移动床方法）表现的稳定性。在该研究中，塑料制成的模型（从 Kaldness, 3103 Tønsberg, Norway 获得的 K1 生物膜载体元件）持续的与根据本发明的过滤用具的膜相接触。然而，即使在多个星期以后，也不能观察到膜的损伤或是磨损，并且膜的处理量也是非常令人满意的。

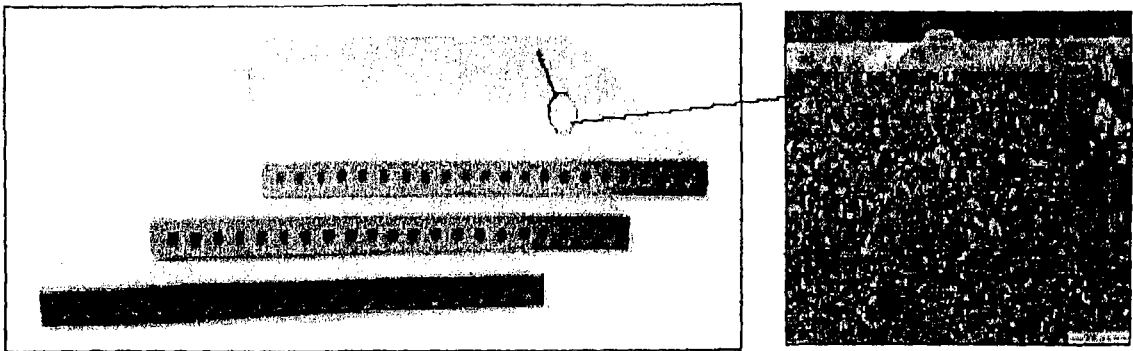


图 1

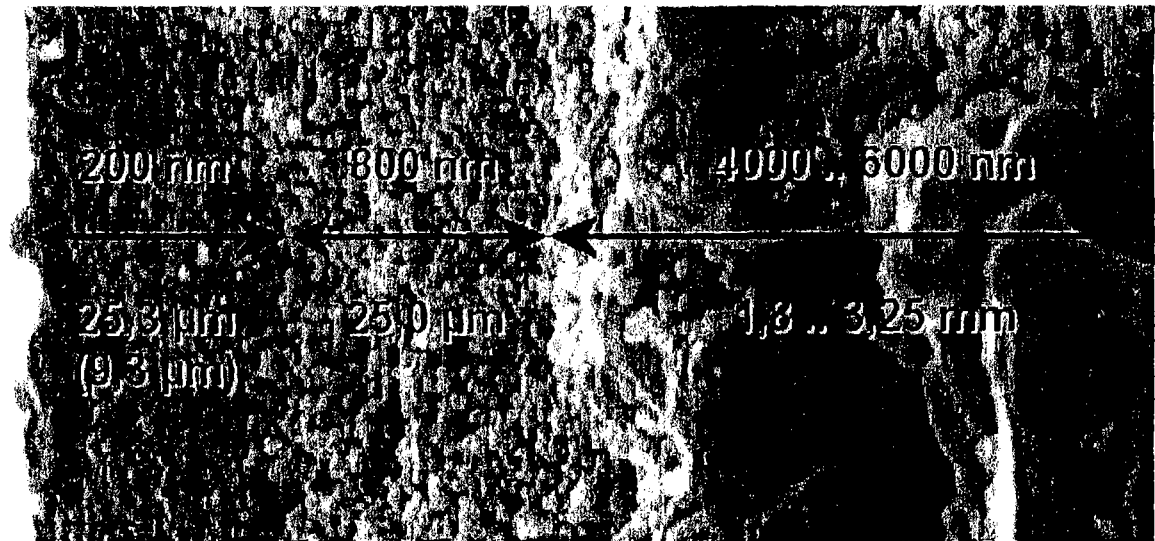


图 2

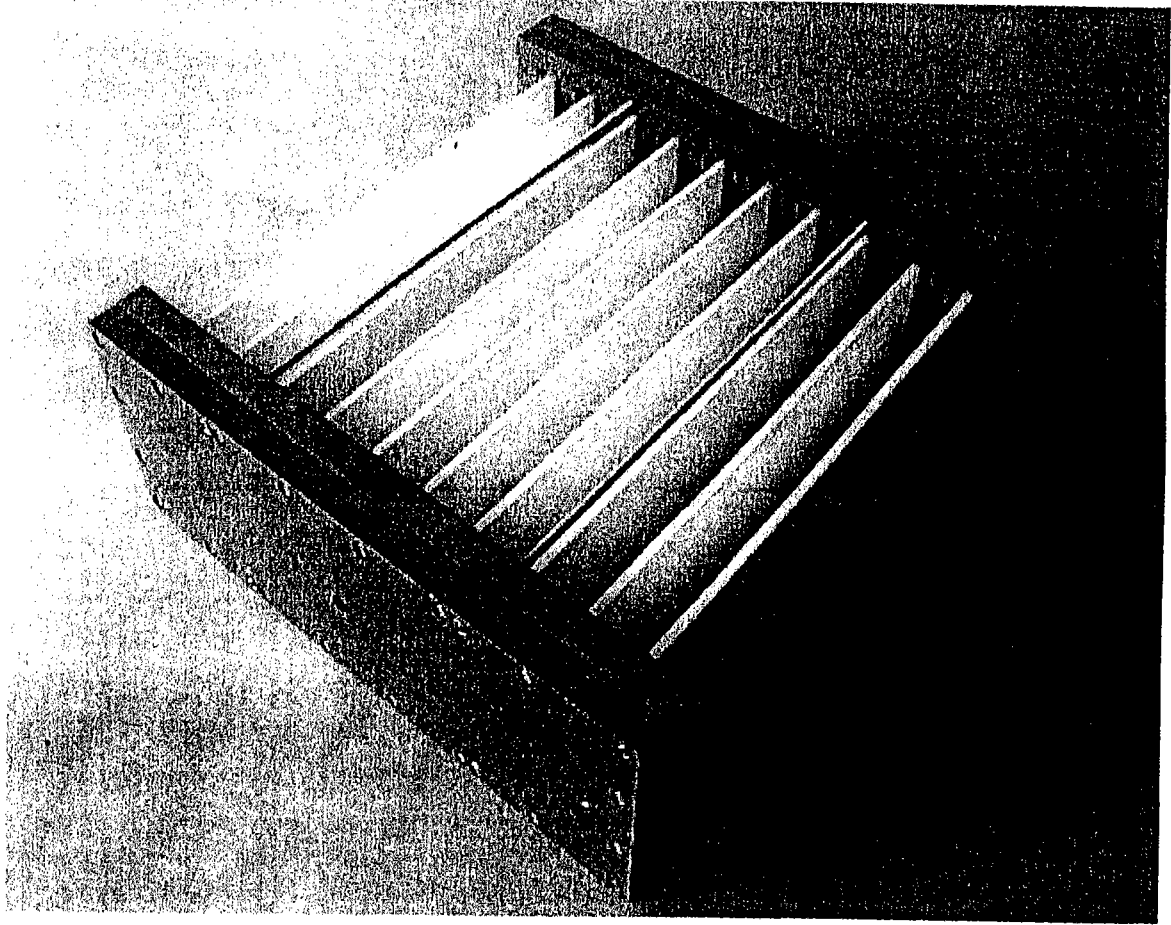


图 3