



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101560040 B

(45) 授权公告日 2011.07.13

(21) 申请号 200910083685.X

(22) 申请日 2009.05.08

(73) 专利权人 北京清大国华环保科技有限公司
地址 100085 北京市海淀区上地三街9号嘉
华大厦C幢C404

(72) 发明人 陈福泰 范正虹 杜接弟 赵耿耿

(51) Int. Cl.

C02F 9/14 (2006.01)

C02F 1/463 (2006.01)

C02F 3/30 (2006.01)

C02F 3/10 (2006.01)

C02F 1/44 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 1/76 (2006.01)

C02F 1/78 (2006.01)

例.

CN 101293705 A, 2008.10.29, 说明书实施

例.

WO 2006/137808 A1, 2006.12.28, 说明书摘

要.

陈福泰等. 一体式 MBR 处理洗浴污水的长期
运行效果. 《中国给水排水》. 2006, 第 22 卷 (第
13 期), 67-69.

审查员 刘静

(56) 对比文件

CN 101269863 A, 2008.09.24, 说明书实施

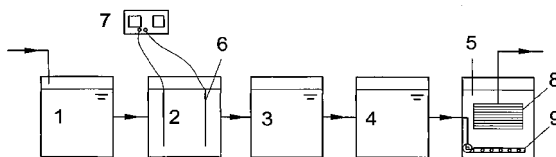
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种脉冲电絮凝-MBR 处理制药废水的方法
与装置

(57) 摘要

一种脉冲电絮凝-MBR 处理制药废水的方法
与装置,其主体工艺是脉冲电絮凝-化学氧
化-MBR 工艺,依次包括调节池、电絮凝反应器、化
学氧化池、缺氧池和膜生物反应器;电絮凝反应
器采用交变脉冲电源提供电流,克服了电极板容
易钝化的问题,具有能耗低、处理效率高的特点,
可去除废水中大部分污染物质;化学氧化池起到
强化氧化分解的作用,将难降解物质转化为可生
物降解的小分子物质;缺氧池和膜生物反应器组
成 A/O 工艺,膜生物反应器可有效降解废水中的
有机物及氨氮等污染物,处理后的废水经膜过滤
出水,可达到行业一级 A 标准。该工艺耐冲击负
荷,出水水质稳定,投资费用低。



1. 一种脉冲电絮凝-MBR处理制药废水的工艺装置,该工艺装置依次包括调节池(1)、电絮凝反应器(2)、化学氧化池(3)、缺氧池(4)和膜生物反应器(5);所述的电絮凝反应器(2)包括电极板(6)和交变脉冲电源(7),该电极板(6)和交变脉冲电源(7)相连;所述的膜生物反应器(5)包括内置的膜组件(8)和射流曝气装置(9);其特征在于,所述的电絮凝反应器(2)内平行布置至少一组电极板(6),该电极板(6)的阳极和阴极均为铝板或铁板的可溶性电极,所述的化学氧化池投加强氧化剂,强氧化剂为双氧水或次氯酸钠或二氧化氯或臭氧。

2. 采用如权利要求1所述工艺装置的一种脉冲电絮凝-MBR处理制药废水的工艺方法,其特征在于,该工艺方法包括如下步骤:

(1) 废水在调节池内混合均匀后,进入电絮凝反应器进行电解反应,在电极板上施加交变脉冲电流,电流强度为 $1 \sim 15\text{A}$,交变脉冲周期为 $1 \sim 20\text{s}$;在此过程中,交变脉冲电流可以克服电极板的钝化和极化问题,延长电极板使用寿命,降低能耗,提高处理效果;

(2) 在电絮凝反应器中,可溶性阳极产生的金属离子经过水解、聚合作用,产生一系列多核羟基络合离子及氢氧化物絮凝剂,同时在阳极上析出 O_2 微气泡,在阴极上产生 H_2 微气泡;该絮凝剂与废水中的高分子有机污染物、悬浮物及有毒物质进行絮凝作用形成污染物絮凝团,该 O_2 和 H_2 微气泡吸附水中产生的污染物絮凝团并浮升到水面,产生气浮效应,达到固液分离效果;同时,废水电解过程中产生的 OH 和 O_2 可将大分子有机物氧化为小分子有机物,提高废水的可生化性,在此过程中,废水中大部分有机物被去除;

(3) 废水经电絮凝反应器处理后进入化学氧化池,在化学氧化池内投加强氧化剂,强氧化剂为双氧水或次氯酸钠或二氧化氯或臭氧,将废水中难降解及有毒物质转化为可生物降解的小分子有机物,起到强化氧化分解的作用,之后废水进入A/O工艺;

(4) A/O工艺由缺氧池和膜生物反应器组成,膜生物反应器内置的射流曝气装置使反应器内混合液的氧含量大大提高,增强了对有机物的降解效果;经前段工艺处理后,废水的可生化性得到大大提高,因而废水中的有机污染物在该工艺中可以得到有效去除,同时该工艺还可去除废水中的氨氮和磷;

(5) A/O工艺处理后的废水经膜过滤出水,该膜过滤出水可达行业一级A标准。

3. 根据权利要求2所述的一种脉冲电絮凝-MBR处理制药废水的工艺方法,其特征在于,电絮凝反应器中交变脉冲电流强度为 $1 \sim 10\text{A}$,交变脉冲周期为 $1 \sim 15\text{s}$,占空比 r 为 $0.5 \sim 1.0$ 。

一种脉冲电絮凝-MBR 处理制药废水的方法与装置

技术领域

[0001] 本发明属于水处理设备技术领域,涉及一种脉冲电絮凝-MBR 处理制药废水的方法与装置。

背景技术

[0002] 制药废水污染物具有含量高、悬浮物浓度大、毒性强、难降解物质多、水质水量变幅大和处理复杂等特点,一直以来都是工业废水处理的重点和难点。目前制药废水处理普遍采用内电解、混凝等物化方法及生物法等,但物化法能耗高、投资大,生物法工艺流程较为复杂,同时存在处理周期长、受季节影响大和处理结果不稳定等诸多特点。制药废水的复杂性与常规处理工艺的高耗低效性,是导致当前大量制药废水难以处理和不易达标排放的最直接原因。

[0003] 电絮凝是靠电流的传递而使底物发生氧化还原反应从而达到降解的方法。其采用可溶性阳极 (Al 或 Fe),在阳极上生成 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等阳离子,同时在阳极上析出 O_2 微气泡,在阴极上产生 H_2 微气泡。电絮凝的作用机理包括电解凝聚、电解气浮以及电解氧化还原。电解凝聚是指可溶性阳极产生的阳离子经过水解、聚合作用,可以产生一系列多核羟基络合离子及氢氧化物,这些物质作为絮凝剂可对水中有机高分子物质、污染悬浮物及胶体进行络合絮凝作用,将其从水中除去。电解气浮是指水在电解时产生少量的 O_2 和 H_2 微气泡,这些气泡的粒径和密度都非常小,具有一定的吸附能力和浮载能力,能吸附水中产生的污染物絮凝团并浮升到水面,从而达到固液分离的效果。电解氧化还原包括两部分,一是污染物直接在阳极或阴极发生氧化还原反应,二是电解过程中产生的 $\cdot OH$ 自由基等氧化性极强,无选择的直接与废水中的有机污染物反应,降解为二氧化碳、水和简单有机物,而阳极产生的 Fe^{2+} 有较强的还原性,可还原降解废水中的某些氧化性组分。电絮凝过程 (Fe 电极) 的反应式如下:

[0004] 阳极: $Fe-2e \rightarrow Fe^{2+}$, $2H_2O-4e \rightarrow O_2+4H^+$;

[0005] 阴极: $2H_2O+2e \rightarrow H_2+2OH^-$;

[0006] 溶液中: $Fe^{2+}+O_2+H^+ \rightarrow Fe^{3+}+HO_2$, $Fe^{2+}+HO_2+H^+ \rightarrow Fe^{3+}+H_2O_2$,

[0007] $Fe^{2+}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}+HO\cdot+OH^-$, $Fe^{2+}+HO\cdot \rightarrow Fe^{3+}+OH^-$

[0008] $Fe^{2+}+2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$, $Fe^{3+}+3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$;

[0009] 目前应用比较成熟的是直流电絮凝法,但是其缺点是能耗高而且电极容易钝化。交变脉冲电絮凝采用交变脉冲电流通电,不断的重复进行“供电-断电-供电”的电解过程,这种供电方式使电解效率得到大幅度提高,而且能耗大幅度降低。由于施加脉冲信号,电极上的反应时断时续,有利于扩散,降低浓差极化。由于两极极性经常变化,防止电极因产生氧化物而钝化,提高电解的效率,有利于可溶性电极的溶解和出水水质的稳定。

[0010] 膜生物反应器 (MBR) 是一种广泛用以处理生活污水或者工业废水的装置,是由生化反应器和膜组件组合而成,该反应器结合了高效的膜分离技术和传统的活性污泥工艺两者的优点。活性污泥处理过的污水经反应器中的膜过滤,将水中的悬浮物以及胶体等物质

截留,过滤清液可直接达标排放或者进入下一段的深度处理工段中,使之达到回用水的标准。同时膜的高效截留作用使微生物完全截留在反应器内,有利于硝化细菌等世代时间较长、增殖较缓慢的微生物的生长与富集,完全解决了污泥流失问题。

发明内容

[0011] 本发明的目的在于提供一种脉冲电絮凝-MBR 处理制药废水的方法与装置。该发明将脉冲电絮凝与膜生物反应器相结合应用于制药废水处理,采用脉冲电絮凝-化学氧化-MBR 主体工艺;交变脉冲电絮凝克服了电极的钝化和极化现象,具有能耗低、处理效率高的特点,同时起到絮凝、气浮和电解氧化还原的作用,能够去除废水中的大部分污染物;化学氧化法利用强氧化剂将废水中的难降解有机物转化为可生物降解的有机物,强化氧化效果;缺氧池和膜生物反应器组成 A/O 工艺,膜生物反应器中内置射流曝气装置供氧效率高,大大提高了活性污泥对有机物的降解速率,可有效降解废水中的有机物及氨氮等污染物,处理后的废水经膜过滤出水,可达到行业一级 A 标准。

[0012] 本发明通过以下技术方案实现:

[0013] 该工艺装置依次包括调节池 1、电絮凝反应器 2、化学氧化池 3、缺氧池 4 和膜生物反应器 5;所述的电絮凝反应器 2 包括电极板 6 和交变脉冲电源 7,该电极板 6 和交变脉冲电源 7 相连;所述的膜生物反应器 5 包括内置的膜组件 8 和射流曝气装置 9;其特征在于,所述的电絮凝反应器 2 内平行布置至少一组电极板 6,该电极板 6 的阳极和阴极均为铝板或铁板等可溶性电极,所述的化学氧化池投加双氧水(或次氯酸钠、二氧化氯、臭氧等)强氧化剂。

[0014] 本发明提供了一种采用上述装置的脉冲电絮凝-MBR 处理制药废水的方法,其特征在于,该工艺方法包括如下步骤:

[0015] (1) 废水在调节池内混合均匀后,进入电絮凝反应器进行电解反应,在电极板上施加交变脉冲电流,电流强度为 1~15A,交变脉冲周期为 1~20s;在此过程中,交变脉冲电流可以克服电极板的钝化和极化问题,延长电极板使用寿命,降低能耗,提高处理效果;

[0016] (2) 在电絮凝反应器中,可溶性阳极产生的金属离子经过水解、聚合作用,产生一系列多核羟基络合离子及氢氧化物等絮凝剂,同时在阳极上析出 O_2 微气泡,在阴极上产生 H_2 微气泡;该絮凝剂与废水中的高分子有机污染物、悬浮物及有毒物质等进行絮凝作用形成污染物絮凝团,该 O_2 和 H_2 微气泡吸附水中产生的污染物絮凝团并浮升到水面,产生气浮效应,达到固液分离效果;同时,废水电解过程中产生的 $\cdot OH$ 和 O_2 等氧化剂可将大分子有机物氧化为小分子有机物,提高废水的可生化性。在此过程中,废水中大部分有机物被去除;

[0017] (3) 废水经电絮凝反应器处理后进入化学氧化池,在化学氧化池内投加双氧水(或次氯酸钠、二氧化氯、臭氧等)强氧化剂,将废水中难降解物质转化为可生物降解的小分子有机物,起到强化氧化分解的作用,之后废水进入 A/O 工艺;

[0018] (4) A/O 工艺由缺氧池和膜生物反应器组成,膜生物反应器内置的射流曝气装置使反应器内混合液的氧含量大大提高,增强了对有机物的降解效果;经前段工艺处理后,废水的可生化性得到大大提高,因而废水中的有机污染物在该工艺中可以得到有效去除,同时该工艺还可去除废水中的氨氮和磷等污染物质;

[0019] (5) A/O 工艺处理后的废水经膜过滤出水,该膜过滤出水可达行业一级 A 标准。

[0020] 以上所述的一种脉冲电絮凝-MBR 处理制药废水的工艺方法,其特征在于,电絮凝反应器中交变脉冲电流强度为 1 ~ 10A,交变脉冲周期为 1 ~ 15s,占空比 r 为 0.5 ~ 1.0 ;

[0021] 本发明与现有技术相比,具有以下优点及突出性效果:工艺流程简单,维护管理方便,投资少,能耗低,耐冲击负荷,处理效果好,出水水质稳定,可达行业一级 A 标准,是一种值得在市场上广泛推广应用的制药废水处理工艺设备。

附图说明

[0022] 图 1 为本发明提供的脉冲电絮凝-MBR 处理制药废水的方法工艺流程示意图。

[0023] 图中:1-调节池;2-电絮凝反应器;3-化学氧化池;4-缺氧池;5-膜生物反应器;6-电极板;7-交变脉冲电源;8-膜组件;9-射流曝气装置。

具体实施方式

[0024] 下面结合技术方案和附图详细说明本发明的实施方式。

[0025] 由脉冲电絮凝-MBR 处理制药废水的方法工艺流程示意图可以看出,该工艺装置依次包括调节池 1、电絮凝反应器 2、化学氧化池 3、缺氧池 4 和膜生物反应器 5;所述的电絮凝反应器 2 包括电极板 6 和交变脉冲电源 7,该电极板 6 和交变脉冲电源 7 相连;所述的膜生物反应器 5 包括内置的膜组件 8 和射流曝气装置 9;其特征在于,所述的电絮凝反应器 2 内平行布置至少一组电极板 6,该电极板 6 的阳极和阴极均为铝板或铁板等可溶性电极,所述的化学氧化池投加双氧水(或次氯酸钠、二氧化氯、臭氧等)强氧化剂。

[0026] 本发明提供了一种采用上述装置的脉冲电絮凝-MBR 处理制药废水的方法,其特征在于,该工艺方法包括如下步骤:

[0027] (1) 废水在调节池内混合均匀后,进入电絮凝反应器进行电解反应,在电极板上施加交变脉冲电流,电流强度为 1 ~ 15A,交变脉冲周期为 1 ~ 20s;在此过程中,交变脉冲电流可以克服电极板的钝化和极化问题,延长电极板使用寿命,降低能耗,提高处理效果;

[0028] (2) 在电絮凝反应器中,可溶性阳极产生的金属离子经过水解、聚合作用,产生一系列多核羟基络合离子及氢氧化物等絮凝剂,同时在阳极上析出 O_2 微气泡,在阴极上产生 H_2 微气泡;该絮凝剂与废水中的高分子有机污染物、悬浮物及有毒物质等进行絮凝作用形成污染物絮凝团,该 O_2 和 H_2 微气泡吸附水中产生的污染物絮凝团并浮升到水面,产生气浮效应,达到固液分离效果;同时,废水电解过程中产生的 $\cdot OH$ 和 O_2 等氧化剂可将大分子有机物氧化为小分子有机物,提高废水的可生化性。在此过程中,废水中大部分有机物被去除;

[0029] (3) 废水经电絮凝反应器处理后进入化学氧化池,在化学氧化池内投加双氧水(或次氯酸钠、二氧化氯、臭氧等)强氧化剂,将废水中难降解物质转化为可生物降解的小分子有机物,起到强化氧化分解的作用,之后废水进入 A/O 工艺;

[0030] (4) A/O 工艺由缺氧池和膜生物反应器组成,膜生物反应器内置的射流曝气装置使反应器内混合液的氧含量大大提高,增强了对有机物的降解效果;经前段工艺处理后,废水的可生化性得到大大提高,因而废水中的有机污染物在该工艺中可以得到有效去除,同时该工艺还可去除废水中的氨氮和磷等污染物质;

[0031] (5) A/O 工艺处理后的废水经膜过滤出水,该膜过滤出水可达行业一级 A 标准。

[0032] 本发明工艺中,交变脉冲电流强度为 1 ~ 10A,交变脉冲周期为 1 ~ 15s,占空比 r

为 0.5 ~ 1.0。

[0033] 以下列举几个实例来说明本发明的效果,但本发明的权利要求范围并非仅限于此。

[0034] 实例 1:污水来源为某制药厂废水,水质条件为:COD_{Cr} 含量 17000 ~ 20000mg · L⁻¹, BOD 含量 7000 ~ 9000mg · L⁻¹, SS 为 700mg · L⁻¹, 氨氮为 700mg · L⁻¹。设置交变脉冲电流强度为 8A, 交变脉冲周期 6s, 占空比 r 为 0.7。经脉冲电絮凝-MBR 工艺处理后,最终出水 COD_{Cr} 小于 50mg · L⁻¹, 总氮浓度小于 10mg · L⁻¹, 浊度小于 0.5mg · L⁻¹, 达到行业排放一级 A 标准;

[0035] 实例 2:污水来源为某制药厂废水,水质条件为:COD_{Cr} 含量 5000 ~ 8000mg · L⁻¹, BOD 含量 2500 ~ 10000mg · L⁻¹, SS 为 500mg · L⁻¹, 设置交变脉冲电流强度为 8A, 交变脉冲周期 6s, 占空比 r 为 0.7。经脉冲电絮凝-MBR 工艺处理后,最终出水 COD_{Cr} 小于 50mg · L⁻¹, 浊度小于 0.5mg · L⁻¹, 达到行业排放一级 A 标准。

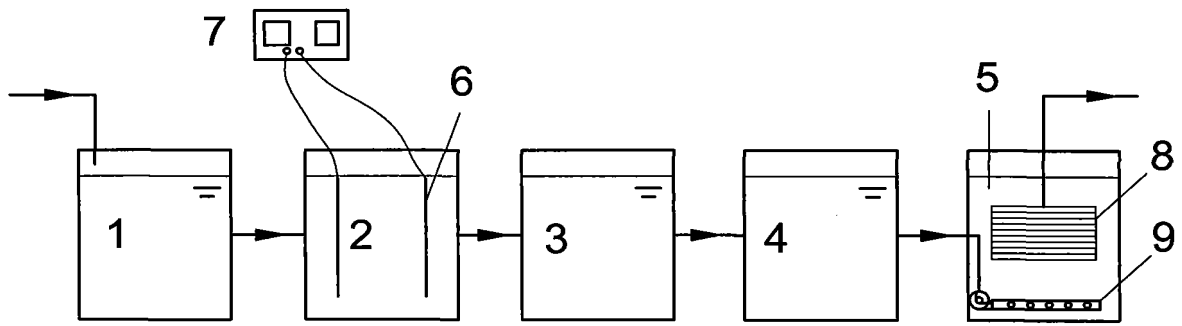


图 1