

(19)中华人民共和国国家知识产权局



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105236584 B

(45)授权公告日 2017.11.03

(21)申请号 201510740406.8

C02F 3/30(2006.01)

(22)申请日 2015.11.04

C02F 101/16(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105236584 A

(43)申请公布日 2016.01.13

(73)专利权人 中国科学院水生生物研究所

地址 430072 湖北省武汉市武昌区东湖南路7号

(56)对比文件

CN 102942293 A,2013.02.27,

CN 103466801 A,2013.12.25,

CN 104003580 A,2014.08.27,

CN 103708622 A,2014.04.09,

US 8252182 B1,2012.08.28,

审查员 叶嘉欣

(72)发明人 吴振斌 许丹 肖恩荣 周银

徐栋 贺锋 周巧红

(74)专利代理机构 武汉宇晨专利事务所 42001

代理人 王敏锋

(51)Int.Cl.

C02F 3/32(2006.01)

C02F 3/34(2006.01)

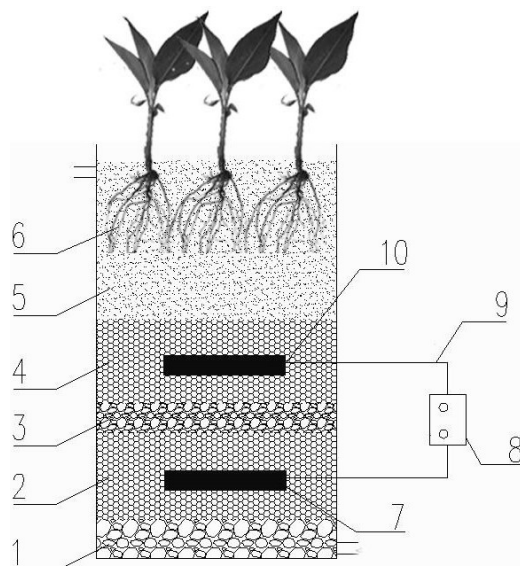
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种上行垂直流人工湿地耦合微生物电解池强化脱氮的方法及装置

(57)摘要

本发明公开了一种上行垂直流人工湿地耦合微生物电解池强化脱氮的方法及装置,步骤:A、由系统底部均匀布水,废水首先沿底部非导电填料层呈推流式上升;B、废水流入阳极导电填料层;C、接着废水流入非导电填料隔离层,为阴极导电填料层和阳极导电填料层之间分隔器;D、废水流入阴极导电填料层,硝酸盐氮得到自养反硝化去除;E、废水经上部非导电填料层内排水管流出。阳极导电填料层分别与非导电填料隔离层、底部非导电填料层相连,阴极导电填料层分别与上部非导电填料层、非导电填料隔离层相连,阴极集电极和阳极集电极分别放置在阴极导电填料层及阳极导电填料层内。操作简单,大幅度提高上行垂直流人工湿地对低碳高硝氮这类废水的去除效能。



1. 一种上行垂直流人工湿地耦合微生物电解池强化脱氮的方法,其步骤是:

A、由系统底部均匀布水,废水首先沿底部非导电填料层(1)呈推流式上升,经填料和微生物的吸附、截留、氧化,有机物得到降解,异养反硝化菌利用有机碳源为电子供体将部分硝酸盐氮还原成氮气;

B、然后废水流入阳极导电填料层(2),未氧化的有机物在这一层去除,部分硝酸盐氮由于异养反硝化得到进一步去除;

C、接着废水流入非导电填料隔离层(3),这一层为阴极导电填料层(4)和阳极导电填料层(2)之间的分隔器;

D、随后废水流入阴极导电填料层(4),阴极导电填料层(4)内放置的阴极集电极(10)接收来自直流电源(8)负极传输的电子,将电子传送给阴极导电填料层(4)内的导电填料,富集在导电填料层上的电化学活性菌接收电子后将 H^+ 还原成氢气,氢自养型反硝化菌利用产生的氢气为电子供体,将硝酸盐氮还原成氮气;

E、最终废水经上部非导电填料层(5)内的排水管流出,出水中总氮含量大大降低,在处理 $C/N < 3$ 的低碳高硝酸盐氮废水时,其总氮去除率较常规上行垂直流人工湿地可提高20%-35%。

2. 一种上行垂直流人工湿地耦合微生物电解池强化脱氮的装置,在该装置内采用如权利要求1所述的方法处理污水,该装置自下至上铺设有底部非导电填料层(1)、阳极导电填料层(2)、非导电填料隔离层(3)、阴极导电填料层(4)、上部非导电填料层(5),其特征在于:阳极导电填料层(2)分别与非导电填料层(1)、非导电填料隔离层(3)相连,阴极导电填料层(4)分别与非导电填料隔离层(3)、上部非导电填料层(5)相连,上部非导电填料层(5)中种植湿地植物(6),阴极集电极(10)、阳极集电极(7)通过导线(9)分别与直流电源(8)的负极、正极连接组成闭合回路,阴极集电极(10)和阳极集电极(7)分别放置在阴极导电填料层(4)及阳极导电填料层(2)内。

3. 根据权利要求2所述的一种上行垂直流人工湿地耦合微生物电解池强化脱氮的装置,其特征在于:所述的阳极导电填料层(2)和阴极导电填料层(4)内填料为颗粒活性炭或石墨颗粒;颗粒活性炭粒径为1-5mm,填充密度为 $0.45-0.55g/cm^3$;石墨颗粒粒径为1-5mm,填充密度为 $1.8-2g/cm^3$ 。

4. 根据权利要求2所述的一种上行垂直流人工湿地耦合微生物电解池强化脱氮的装置,其特征在于:所述的阳极集电极(7)和阴极集电极(10)为石墨毡、石墨棒或不锈钢材质。

5. 根据权利要求2所述的一种上行垂直流人工湿地耦合微生物电解池强化脱氮的装置,其特征在于:所述的上行垂直流人工湿地耦合微生物电解池强化脱氮的装置填料厚度范围为40-110cm。

6. 根据权利要求2所述的一种上行垂直流人工湿地耦合微生物电解池强化脱氮的装置,其特征在于:所述的底部非导电填料层(1)厚度为3-20cm;阳极导电填料层(2)厚度为5-25cm;非导电填料隔离层(3)厚度为3-15cm;阴极导电填料层(4)厚度为5-25cm;上部非导电填料层(5)厚度为10-25cm。

一种上行垂直流人工湿地耦合微生物电解池强化脱氮的方法及装置

技术领域

[0001] 本发明属于污水处理领域,更具体涉及一种上行垂直流人工湿地耦合微生物电解池(MEC)强化脱氮的方法,同时还涉及一种上行垂直流人工湿地耦合MEC强化脱氮的装置。

背景技术

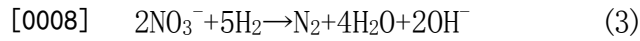
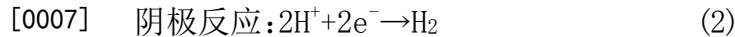
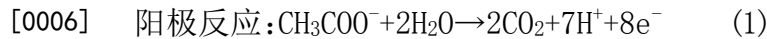
[0002] 目前中国的水体污染中,氮已逐渐上升为主要污染物,大量的含氮污水,未经处理或处理不完全就排入水体,导致水体的富营养化。因此,氮的去除是当前污水处理领域中急需解决的难题之一,脱氮技术的研究和应用引起了人们的广泛关注。实际污水生物脱氮过程中,只有当C/N比大于6时,才能满足反硝化菌对碳源的需要,达到完全脱氮的目的(Chiu Y.C.,and Chung M.S.,Determination of optimal COD/nitrate ratio for biological denitrification,International Biodeterioration&Biodegradation,2003,pp.43-49.)。在实际工程中,低C/N比污水为了达到氮的高效去除,通常是投加甲醇或乙醇等有机物,这样既消耗了有限的资源,又增加了运行维护费用。

[0003] 人工湿地系统具有建造及运行费用低(仅为传统二级污水处理厂的1/10-1/2)、维护简单、处理效果好、适用面广、对负荷变化的适应能力强等优点,因此被广泛应用于各种污水的处理(吴振斌,复合垂直流人工湿地,科学出版社,北京,2008.)。人工湿地中氮的去除机理比较复杂,是湿地植物、基质和微生物通过物理、化学及生物的协同作用的结果,其中微生物的硝化和反硝化为最主要脱氮途径,而充足的碳源是反硝化菌高效脱氮的关键。对于低碳高氮污水,污水本身所能提供的碳源不足以满足反硝化的要求,因此人工湿地总氮去除率普遍不高(Jan Vymazal,Removal of nutrients in various types of constructed wetlands,Science of the Total Environment,2007,pp.48-65.)。

[0004] 微生物电解池(Microbial Electrolysis Cell,MEC)是利用微生物作为反应主体,在阴、阳极间施加电势产生氢气的一种装置(Liu H.,Grot S.,Logan B.E.,Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate,Environmental Science&Technology,2005,pp.4317-4320.) ,是近年来国内外污水处理领域的研究热点之一。由于MEC中阴极上产氢的氧化还原电位较阳极有机物氧化的反应低,因此电子不能自发流动。为了克服此能量壁垒,使产氢反应得以进行,需额外施加一个理论值为0.13-0.14V的电压。在实际反应中,由于电势损失,一般需外加一个0.2-0.9V的电压,但仍小于电解水产氢过程中所需的电压(1.8-2.0V)。也就是说,尽管微生物电解池需要外加电压,但仍小于化学电解池所需的能耗。

[0005] 研究显示,低碳氮比下以氢气为电子供体的生物电化学反硝化作用可以实现对污水中硝酸盐氮的有效去除(Park J Y,Yoo Y J.Biological nitrate removal in industrial wastewater treatment:which electron donor we can choose,Applied Microbiology and Biotechnology,2009,pp:415-429.)。其原理是,MEC阴极表面的电化学生活性菌(无需外源电子介体而具有胞外电子传递能力微生物的统称),接收来自直流电源提

供的电子,在阴极与质子结合产生氢气,氢气作为 NO_3^- 的电子供体,将 NO_3^- 还原成 N_2 。阳极有机物以醋酸根为例,具体反应方程式如(1)–(3)所示:



[0009] 然而,单独的微生物电解池所需的构造成本大,运行成本很高,很难在中国大规模的推广应用。

[0010] 目前MEC应用于人工湿地脱氮的研究国内外尚无报道。

发明内容

[0011] 本发明的目的是在于提供了一种上行垂直流人工湿地耦合微生物电解池(MEC)强化脱氮的方法,方法简单易行,操作简单,可显著提高碳源缺乏条件下上行垂直流人工湿地对低碳高硝态氮废水的脱氮效果。

[0012] 本发明的另一个目的是在于提供了一种上行垂直流人工湿地耦合微生物电解池(MEC)强化脱氮的装置,结构简单,使用方便,可显著提高碳源缺乏条件下上行垂直流人工湿地对低碳高硝态氮废水的脱氮效果。

[0013] 为了实现上述的目的,本发明采用以下技术措施:

[0014] 针对上述问题,将微生物电解池(MEC)与上行垂直流人工湿地相结合处理低碳氮比污水,在污水脱氮过程中,除了湿地系统本身的反硝化过程外,还能实现电化学生养反硝化脱氮过程,提高了总氮去除效果,可以一定程度上解决人工湿地处理低碳氮比污水过程中出现的碳源不足导致总氮去除效果低的问题。同时,MEC直接与现有的上行垂直流人工湿地相结合,大大节约了MEC的构造及运行成本。

[0015] 技术方案是:以上行垂直流人工湿地结构为基础,通过填埋阴极导电填料层、阳极导电填料层,以及引入直流电源,形成了微生物电解池(MEC)和人工湿地相耦合的结构方法,该方法通过直流电源人为地提供电子给阴极,使阴极区域发生产氢反应,生成的氢气作为硝酸盐氮的电子供体,增加了氢自养型反硝化脱氮过程,强化了碳源不足情况下的反硝化脱氮作用,从而提高了上行垂直流人工湿地对低碳高硝态氮废水的去除。

[0016] 一种上行垂直流人工湿地耦合MEC强化脱氮的方法,其步骤如下:

[0017] A、由系统底部均匀布水,废水首先沿底部非导电填料层呈推流式上升,由于填料和微生物的吸附、截留、氧化作用,有机物绝大部分可以得到有效地降解,异养反硝化菌利用有机碳源作为电子供体将部分硝酸盐氮还原成氮气;

[0018] B、然后废水流入阳极导电填料层,未氧化的有机物在这一层基本可以完全去除,部分硝酸盐氮由于异养反硝化得到进一步去除;

[0019] C、接着废水流入非导电填料隔离层,这一层的功能主要是作为阴极导电填料层和阳极导电填料层之间的分隔器;

[0020] D、随后废水流入阴极导电填料层,阴极导电填料层内放置的阴极集电极接收来自直流电源负极传输的电子,并将电子传送给阴极导电填料层内的导电填料,富集在导电填料上的电化学生养菌接收电子后将 H^+ 还原成氢气,氢自养型反硝化菌利用产生的氢气作为电子供体,将硝酸盐氮还原成氮气;

[0021] E、最终废水经上部非导电填料层内的排水管流出,出水中总氮含量大大降低,较常规上行垂直流人工湿地对低碳高硝酸盐氮废水($C/N < 3$)的总氮去除率提高了20%–35%。

[0022] 所述的电化学活性菌为具有胞外电子传递的一类微生物,包括变形菌门(Proteobacteria)、厚壁菌门(Firmicutes)、酸杆菌门(Acidobacteria)和放线菌门(Actinobacteria)等;所述的氢自养型反硝化菌为利用氢气以及无机碳源(二氧化碳、碳酸盐等)在缺氧条件下进行反硝化反应的一类微生物,包括变形菌门(Proteobacteria)、黄杆菌门(Flavobacteria)、鞘脂杆菌门(Sphingobacteria)等。

[0023] 所述的处理的废水为低碳高硝酸盐氮($C/N < 3$)废水,包括受污染地下水及需深度处理的污水厂二级出水等。

[0024] 一种上行垂直流人工湿地耦合微生物电解池(MEC)强化脱氮的装置,该装置包括:自下至上铺设有底部非导电填料层、阳极导电填料层、非导电填料隔离层、阴极导电填料层、上部非导电填料层,其特征在于:阳极导电填料层分别与底部非导电填料层、非导电填料隔离层相连,阴极导电填料层分别与非导电填料隔离层、上部非导电填料层相连,上部非导电填料层中种植湿地植物,阴极集电极、阳极集电极通过导线分别与直流电源的负极、正极连接组成闭合回路,阴极集电极和阳极集电极分别放置在阴极导电填料层及阳极导电填料层内,有利于收集和传输电子,通过外电路的直流电源施加电压,所述的阴极导电填料层接收直流电源负极提供的电子,并在电化学活性菌和氢自养型反硝化菌的共同作用下将硝酸盐氮转化为氮气,实现了碳源缺乏条件下硝酸盐氮的高效反硝化。

[0025] 所述的人工湿地耦合微生物电解池强化脱氮的装置,其特征在于:所述的阳极导电填料层和阴极导电填料层内填料为颗粒活性炭或石墨颗粒;颗粒活性炭粒径为1–5mm,填充密度为0.45–0.55g/cm³;石墨颗粒粒径为1–5mm,填充密度为1.8–2g/cm³。

[0026] 所述的阳极集电极和阴极集电极为石墨毡、石墨棒或不锈钢材质。

[0027] 所述的上行垂直流人工湿地耦合微生物电解池强化脱氮的装置填料厚度范围为40–110cm。

[0028] 所述的底部非导电填料层厚度为3–20cm;阳极导电填料层厚度为5–25cm;非导电填料隔离层厚度为3–15cm;阴极导电填料层厚度为5–25cm;上部非导电填料层厚度为10–25cm。

[0029] 所述的底部非导电填料层、非导电填料隔离层及上部非导电填料层内填料为砂石、无烟煤、生物陶粒中的一种或一至三种;上部非导电填料层种植的植物为千屈菜、茭白、美人蕉、水甜茅、大米草、野古草、菖蒲、芦苇、象草、花叶芦荻、鸢尾中的一种或一至十一种中任意组合。

[0030] 所述的直流电源为维持电路中形成稳恒电流的装置,可输出电压0–1.5V,输出电流0–200mA。

[0031] 本发明与现有的技术相比,具有以下优点和效果:

[0032] 1、本发明在不改变原有上行垂直流人工湿地构造的基础上,通过简单的电极填埋(铺设阴极导电填料层和阳极导电填料层)和施加外电压,使得硝酸盐氮可以在低碳甚至不含碳源条件下,以阴极导电填料层产生的氢气作为电子供体发生氢自养反硝化脱氮过程,一定程度上强化了硝酸盐氮的去除效率,从而提高了低碳氮比污水的总氮去除效果。

[0033] 2、本发明中阴极导电填料层、阳极导电填料层与传统的化学电解池相比,具体构造成本低、能耗小的优点,同时避免了化学电极需经常更换的问题。

[0034] 3、本发明较常规上行垂直流人工湿地对低碳高硝态氮废水的总氮去除率可提高20%-35%,尤其适用于受污染的地下水及污水厂二级出水等需深度处理的废水。

附图说明

[0035] 附图作为一种上行垂直流人工湿地耦合MEC的结构示意图。

[0036] 其中,1-底部非导电填料层;2-阳极导电填料层;3-非导电填料隔离层;4-阴极导电填料层;5-上部非导电填料层;6-湿地植物;7-阳极集电极(普通,市场购置);8-直流电源;9-导线;10-阴极集电极(普通,市场购置)。

具体实施方式

[0037] 以下结合附图对发明的具体实施例进行解释和说明,并不构成对本发明的限制。

[0038] 实施例1:

[0039] 一种上行垂直流人工湿地耦合微生物电解池(MEC)强化脱氮的方法,其步骤如下:

[0040] A、由系统底部均匀布水,废水首先沿底部非导电填料层1呈推流式上升,由于填料和微生物的吸附、截留、氧化作用,有机物绝大部分可以得到有效地降解,异养反硝化菌利用有机碳源作为电子供体将部分硝酸盐氮还原成氮气;

[0041] B、然后废水流入阳极导电填料层2,未氧化的有机物在这一层基本可以完全去除,部分硝酸盐氮由于异养反硝化得到进一步去除;

[0042] C、接着废水流入非导电填料隔离层3,这一层的功能主要是作为阴极导电填料层4和阳极导电填料层2之间的分隔器;

[0043] D、随后废水流入阴极导电填料层4,阴极导电填料层4内放置的阴极集电极10接收来自直流电源8负极传输的电子,并将电子传送给阴极导电填料层4内的导电填料,富集在导电填料上的电化学活性菌接收电子后将 H^+ 还原成氢气,氢自养型反硝化菌利用产生的氢气作为电子供体,将硝酸盐氮还原成氮气;

[0044] E、最终废水经上部非导电填料层5内的排水管流出,出水中总氮含量大大降低,较常规上行垂直流人工湿地对低碳高硝酸盐氮废水($C/N < 3$)的总氮去除率提高了20%-35%。所述的电化学活性菌为具有胞外电子传递的一类微生物,包括变形菌门(Proteobacteria)、厚壁菌门(Firmicutes)、酸杆菌门(Acidobacteria)和放线菌门(Actinobacteria)等;所述的氢自养型反硝化菌为利用氢气以及无机碳源(二氧化碳、碳酸盐等)在缺氧条件下进行反硝化反应的一类微生物,包括变形菌门(Proteobacteria)、黄杆菌门(Flavobacteria)、鞘脂杆菌门(Sphingobacteria)等。

[0045] 实施例2:

[0046] 一种上行垂直流人工湿地耦合微生物电解池(MEC)强化脱氮的装置,该装置自下至上铺设底部非导电填料层1、阳极导电填料层2、非导电填料隔离层3、阴极导电填料层4、上部非导电填料层5,其特征在于:阳极导电填料层2分别与底部非导电填料层1、非导电填料隔离层3相连,阴极导电填料层4分别与非导电填料隔离层3、上部非导电填料层5相连,

上部非导电填料层5中种植湿地植物6,阳极集电极7、阴极集电极10通过导线9分别与直流电源8的负极、正极连接组成闭合回路,阳极集电极7和阴极集电极10分别放置在阳极导电填料层2及阴极导电填料层4内,有利于收集和传输电子,通过外电路的直流电源8施加电压,所述的阴极导电填料层4接收直流电源8负极提供的电子,并在电化学活性菌和氢自养型反硝化菌的共同作用下将硝酸盐氮转化为氮气,实现了碳源缺乏条件下硝酸盐氮的高效反硝化。

[0047] 所述的人工湿地耦合微生物电解池强化脱氮的装置,其特征在于:所述的阳极导电填料层2和阴极导电填料层4内填料为颗粒活性炭或石墨颗粒;颗粒活性炭粒径为1-5mm,填充密度为0.45-0.55g/cm³;石墨颗粒填充粒径为1-5mm,填充密度为1.8-2g/cm³。

[0048] 所述的阳极集电极7和阴极集电极10为石墨毡、石墨棒或不锈钢材质。

[0049] 所述的上行垂直流人工湿地耦合微生物电解池强化脱氮的装置填料厚度范围为40-110cm。

[0050] 所述的底部非导电填料层1厚度为3-20cm;阳极导电填料层2厚度为5-25cm;非导电填料隔离层3厚度为3-15cm;阴极导电填料层4厚度为5-25cm;上部非导电填料层5厚度为10-25cm。

[0051] 所述的底部非导电填料层1、非导电填料隔离层3及上部非导电填料层5内填料为砂石、无烟煤、生物陶粒中的一种或一至三种;上部非导电填料层5种植的植物6为千屈菜、茭白、美人蕉、水甜茅、大米草、野古草、菖蒲、芦苇、象草、花叶芦荻、鸢尾中的一种或一至十一中任意组合。

[0052] 所述的直流电源8为维持电路中形成稳恒电流的装置,可输出电压0-1.5V,输出电流0-200mA。

[0053] 所述的处理的废水为低碳高硝态氮(C/N<3)废水,包括二级厌氧生物反应器(如上流式厌氧污泥床、厌氧滤池、厌氧生物转盘等)处理后的污水及受污染地下水,该类型污水特征为:COD=0~60mg/L,NO₃⁻-N=10~50mg/L。

[0054] 实验结果表明:采用本发明中的装置较常规的上行垂直流人工湿地对总氮去除率可提高20%-35%。

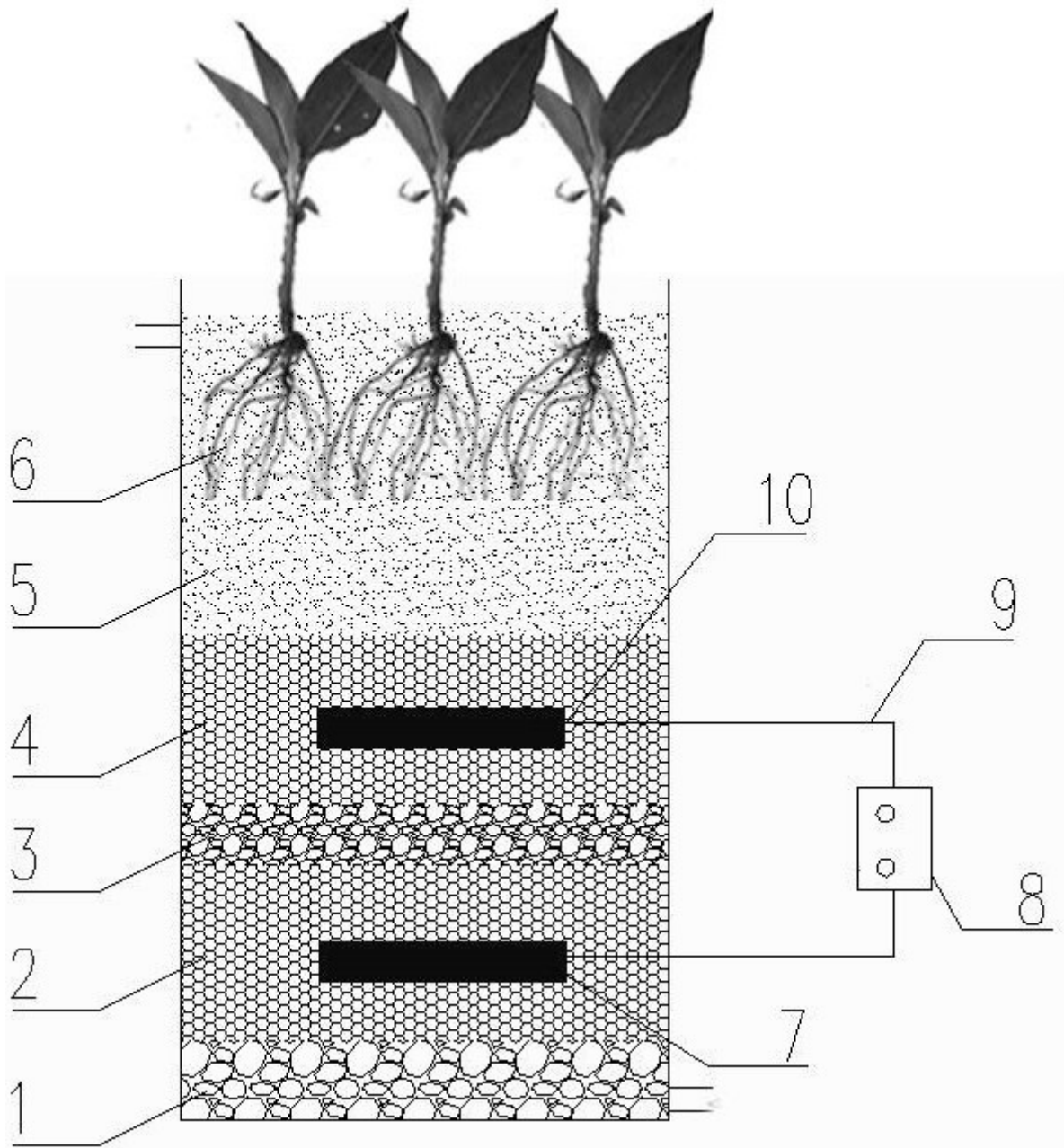


图1