



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106517634 A

(43) 申请公布日 2017. 03. 22

(21) 申请号 201510571305. 2

(22) 申请日 2015. 09. 10

(71) 申请人 禾华环保科技(上海)有限公司
地址 200240 上海市闵行区鹤庆路 398 号 41
幢 1 层 D1037 室

(72) 发明人 乔向利

(74) 专利代理机构 上海光华专利事务所 31219
代理人 严晨 许亦琳

(51) Int. Cl.

C02F 9/14(2006. 01)

C02F 1/461(2006. 01)

C02F 1/52(2006. 01)

C02F 1/72(2006. 01)

C02F 103/34(2006. 01)

权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种难降解高盐高 COD 及高溶剂含量废水的
处理方法

(57) 摘要

本发明涉及高盐度高 COD 高溶剂含量废水处理技术与应用技术领域,特别是涉及一种难降解高盐高 COD 及高溶剂含量废水的处理方法。本发明提供一种高盐高 COD 高溶剂含量废水的处理方法,包括如下步骤:1)将高盐高 COD 高有机溶剂含量的废水进行有机溶剂萃取;2)将步骤 1 所得水体进行微电解反应;3)将步骤 2 所得的水体再进行絮凝沉淀;4)将步骤 3)所得上清进行芬顿反应;5)将步骤 4)所得水体进行絮凝沉淀;6)将步骤 5)所得上清液进行厌氧处理;7)将步骤 6)所得水体进行好氧处理。如上所述,本发明理工艺成本低廉,并可将高盐高 COD 及高有机溶剂含量的农药废水的出水水质处理达标。

1. 一种高盐高 COD 高溶剂含量废水的处理方法,包括如下步骤:

- 1) 将高盐高 COD 高有机溶剂含量的废水进行有机溶剂萃取;
- 2) 将步骤 1 所得水体进行微电解反应;
- 3) 将步骤 2 所得的水体再进行絮凝沉淀;
- 4) 将步骤 3) 所得上清液进行芬顿反应;
- 5) 将步骤 4) 所得水体进行絮凝沉淀;
- 6) 将步骤 5) 所得上清液进行厌氧处理;
- 7) 将步骤 6) 所得水体进行好氧处理。

2. 如权利要求 1 所述的一种高盐高 COD 高溶剂含量废水的处理方法,其特征在于,所述的有机溶剂进行萃取时有机溶剂与废水的体积比为 1:20-40,萃取时间为 20min ~ 40min。

3. 如权利要求 1 所述的一种高盐高 COD 高溶剂含量废水的处理方法,其特征在于,将步骤 1 所得水体进行微电解反应的具体方法为:将步骤 1 所得水体经多孔化的碳基复合微电解滤料处理,其中,所述碳基复合微电解滤料与水体的体积比为 1:1 ~ 1.5, HRT = 20min ~ 150min。

4. 如权利要求 1 所述的一种高盐高 COD 高溶剂含量废水的处理方法,其特征在于,所述步骤 3 和 5 中,絮凝沉淀的具体方法为:在水体中投放絮凝剂进行絮凝沉淀。

5. 如权利要求 4 所述的一种高盐高 COD 高溶剂含量废水的处理方法,其特征在于,所述絮凝剂选自聚丙烯酰胺,聚合氯化铝,聚合氯化铁,聚合硫酸铝,聚合硫酸铁,聚合氯化铁铝、聚合硫酸铝铁中的一种或多种的组合,聚丙烯酰胺在水中的使用浓度范围为 10-80g/吨水;聚合氯化铝,聚合氯化铁,聚合硫酸铝,聚合硫酸铁、聚合硫酸铝铁的使用浓度范围为 30-2000g/吨水。

6. 如权利要求 1 所述的一种高盐高 COD 高溶剂含量废水的处理方法,其特征在于,所述步骤 4 中,芬顿反应的具体方法为:在水体中加入双氧水和亚铁离子。

7. 如权利要求 6 所述的一种高盐高 COD 高溶剂含量废水的处理方法,其特征在于,所述步骤 7 中,芬顿反应的具体方法为:在水体中加入双氧水和亚铁离子,并同时用紫外线照射水体。

8. 如权利要求 6 所述的一种高盐高 COD 高溶剂含量废水的处理方法,其特征在于,所述双氧水与水体的体积比为 0.001-0.09:1,反应时间为 0.5-3h,所述双氧水的浓度为 20-40wt%;亚铁离子与水体的质量体积比为 0.001-0.05:1。

9. 如权利要求 1 所述的一种高盐高 COD 高溶剂含量废水的处理方法,其特征在于,所述步骤 6 中高密度菌种多孔生物材料处理的具体方法为:使水体流经填充有高密度包埋菌颗粒的厌氧反应器,进行厌氧深度处理,所述高密度包埋菌颗粒在厌氧反应器中的填充率为 30-60%,在厌氧反应器中的水力停留时间为 HRT = 24 ~ 60h。

10. 如权利要求 1 所述的一种高盐高 COD 高溶剂含量废水的处理方法,其特征在于,所述步骤 7 中高密度菌种多孔生物材料处理的具体方法为:使水体流经填充有高密度包埋菌颗粒的好氧反应器,进行好氧的深度处理,所述高密度包埋菌颗粒在好氧反应器中的填充率为 5-20%,在好氧反应器中的水力停留时间为 HRT = 4 ~ 36h。

11. 如权利要求 9 或 10 所述的一种难降解高盐高 COD 废水的处理方法,其特征在于,所述高密度包埋菌颗粒为:活性污泥固定或包埋于多孔载体内制备获得。

12. 如权利要求 11 所述的一种难降解高盐高 COD 废水的处理方法,其特征在于,所述活性污泥为生活活性污泥或农药废水活性污泥。

13. 如权利要求 12 所述的一种难降解高盐高 COD 废水的处理方法,其特征在于,所述活性污泥的浓度为 2500-20000mg/L,活性污泥中有机物含量 $\geq 75\text{wt}\%$ 。

一种难降解高盐高 COD 及高溶剂含量废水的处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高盐度高 COD 高溶剂含量废水处理技术与应用技术领域,特别是涉及一种难降解高盐高 COD 及高溶剂含量废水的处理方法。

背景技术

[0002] 农药为农业发展和人类食物供给做出了巨大的贡献。有资料表明,在世界范围内农药所避免和挽回的农业病、虫、草害损失占粮食产量的 1/3。然而,长期大量使用农药的所造成的污染是极为严重的,造成的经济损失也在逐年增加。目前在世界上生产和使用的农药有几千种。每年用量达 50 万~60 万吨,其中大约 80%的农药直接进入环境。这些废水排入江河水体,不仅严重地破坏了水体生态,而且对人类的生存环境构成了极大的威胁。

[0003] 这些农药废水的特点是:有机物浓度高、色度深、毒性大;污染物成分复杂,难以生物降解,且含高盐份,一般盐分含量在 3%以上;废水中大多含有较高浓度的有机溶剂,处理难度极大。同时有些废水中还含有苯环类、酚、砷、汞等有毒物质,抑制生物降解。因此,农药废水污染的治理任重而道远。

[0004] 农药废水主要处理方法有物理法(如吸附、膜分离、超声波技术等)和生化法(如活性污泥法、生物接触氧化技术、高效降解菌等)和化学法(如水解法、湿式氧化法、焚烧法、微电解法、催化氧化法等)。物理法并没有彻底去除污染物,只是改变了污染物存在形态和方式;生化法是技术较成熟的工业化方法,但是难以处理溶剂含量较高和含盐量较高的废水。而且由于废水中浓度较高的有毒物质及盐分的存在,导致生物法处理运行困难,处理后水质很难达标,因此一般的活性污泥法很难对高含盐和高溶剂含量的农药废水进行有效处理。

[0005] 国内高含盐量高 COD 高有机溶剂含量农药废水污染治理现存的难题表现如下:

[0006] 1. 废水处理难度大:许多农药产品的工业废水有机物浓度较高,COD 达数万至几十万 mg/L,有的氧化乐果废水 COD 高达 20 万 mg/L。处理这些高浓度废水目前都采用生化法,由于生化工艺要求进水 COD 控制在几千 mg/L 以内,因此难以对高浓度废液处理奏效。

[0007] 2. 盐分含量高,有机溶剂含量大。一般的物化方法及生物法基本很难发挥作用,增大了废水的处理难度。

[0008] 3. 现今的废水处理技术步骤复杂,流程较长,成本昂贵;

[0009] 3. 传统的活性污泥法对高含盐高溶剂含量废水和高浓度农药废水的处理效果差;

[0010] 4. 现有的农药废水处理工艺出水水质难以达标;缺乏高效的,成本经济的高盐高 COD 高溶剂含量废水的处理工艺。

[0011] 农药废水的所残留的有机污染物类型各异且分布分散,处理难度大、达标率低,单一的处理方法可能造成部分污染物无法得到有效的清除,很难达到国家要求的排放标准,因此,需要采取多种处理技术联合使用的方式,实现对农药废水处理水质的合理提升。针对农药行业难生化处理的废水,开发一批处理方法简单、运行费用低、处理效果好的新型高效

废水预处理技术,以提高废水的可生化性,对于解决高浓度、难降解、高盐度及高溶剂含量的农药有机废水的防治问题,具有重要的意义。

发明内容

[0012] 鉴于以上所述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种难降解高盐高 COD 及高溶剂含量废水的处理方法,用于解决现有技术中的问题。

[0013] 为实现上述目的及其他相关目的,本发明第一方面提供一种难降解高盐高 COD 及高溶剂含量废水的处理方法,包括如下步骤:

[0014] 1) 将高盐高 COD 高有机溶剂含量的废水采用有机溶剂进行萃取;

[0015] 2) 将步骤 1 所得水体进行微电解反应;

[0016] 3) 将步骤 2 中所得的水体进行絮凝沉淀;

[0017] 4) 将步骤 3 中所得上清液进行芬顿反应(高级氧化反应);

[0018] 5) 将步骤 4 所得水体进行絮凝沉淀;

[0019] 6) 将步骤 5 所得废水上清液进行厌氧高密度菌种多孔生物材料处理(填充高密度包埋菌颗粒材料);

[0020] 7) 将步骤 6 所得水体进行好氧高密度菌种多孔生物材料处理(填充高密度包埋菌颗粒材料)。

[0021] 本发明所提供的难降解高盐高 COD 及高有机溶剂含量的废水的处理方法,对盐分含量 8wt% 以内(硫酸钠,氯化钠,硫酸镁,硝酸钠,氯化钙等),COD 浓度 20 万 mg/L 以内,有机溶剂(二氯甲烷,苯,甲苯,氯仿,环己烷等)含量在 10% 之内的难降解高盐高 COD 及高溶剂含量的废水(如农药废水)均有良好的处理效果,步骤 2 所得的废水其 COD 浓度可降至 11 万 mg/L 以下,步骤 3 所得的废水其 COD 浓度可降至 6 万 mg/L 以内,步骤 5 所得的废水其 COD 浓度可降至 2 万 mg/L 以内,步骤所 6 得的废水其 COD 浓度可降至 8 千 mg/L 以内,步骤 7 所得的废水其 COD 浓度可降至 200mg/L 以内,达到排放标准。

[0022] 具体的,所述的难降解高盐高 COD 农药废水其盐分含量 $\geq 2.5\text{wt}\%$,优选为 $\geq 6\text{wt}\%$,更优选为 6-8wt%,COD 浓度 $\geq 80000\text{mg/L}$ 以内,优选为 $\geq 175000\text{mg/L}$,更优选为 175000-210000mg/L,有机溶剂含量 $\geq 3\text{wt}\%$,优选为 $\geq 5\text{wt}\%$,更优选为 5-10wt%。

[0023] 优选的,所述步骤 1 中,将难降解高盐高 COD 高有机溶剂含量的废水进行萃取的具体方法为:采用苯或乙酸乙酯等溶剂对难降解高盐高 COD 高溶剂含量的废水进行处理。

[0024] 本领域技术人员可根据相似相溶的原则,选择合适的溶剂对废水进行萃取。

[0025] 更优选的,所述有机溶剂进行萃取时有机溶剂与废水的体积比为 1:20-40,更优选为 1:22-30,萃取时间为 20min ~ 40min。

[0026] 优选的,所述步骤 2 中,将步骤 1 所得水体进行微电解反应的具体方法为:将步骤 1 所得水体经多孔化的碳基复合微电解滤料处理。

[0027] 更优选的,所述碳基复合微电解滤料与水体的体积比为 1:1 ~ 2.5, HRT = 20min ~ 150min。

[0028] 进一步优选的,所述碳基复合微电解滤料与水体的体积比为 1:1 ~ 1.5, HRT = 60min ~ 120min。

[0029] 更优选的,所述碳基复合微电解滤料为铁碳微电解复合材料,由铁粉、铜粉、钛、和

碳粉在不添加任何粘接剂的条件下复合成型。

[0030] 所述复合成型的具体条件为：将铁粉、铜粉、钛和活性炭（比例范围为 79.48-89.48 : 0.3-0.7 : 0.015-0.025 : 10-20）在常温下混合均匀，加压成型，然后升温烧结成型即成。

[0031] 所述烧结成型的具体条件为：在 $1000 \pm 50^\circ\text{C}$ ，烧结时间为 3-5 小时。

[0032] 进一步优选的，所述碳基复合微电解滤料的铁含量 $\geq 85\%$ ，在本发明一优选实施例中，碳基复合微电解滤料为科本龙（商品名），是一种新型高效的铁碳微电解复合材料，以特有的无粘接成型活性炭技术为基础，将铁粉、铜粉、钛、和碳粉在不添加任何粘接剂的条件下复合成型，具有强度高、孔隙丰富的优势，且碳粉能随水流逐渐脱落排除，保证铁碳比的恒定，处理效果稳定无衰减。

[0033] 所述的微电解法的原理是当碳铁合金的铸铁浸入水中，便构成无数个 Fe-C 微原电池，在酸性溶液中，阴极反应所产生的氢与废水中许多物质发生还原反应，破坏水中污染物原有结构，使其易被吸附或絮凝沉淀；阳极铁被氧化成二价或三价铁，在碱性条件下生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮状沉淀，能吸附水中悬浮物，有效地去除农药废水中的污染物，使废水净化。

[0034] 优选的，所述步骤 3、5 中，絮凝沉淀的具体方法为：在水体中投放絮凝剂进行絮凝沉淀。

[0035] 更优选的，所述絮凝剂包括但不限于聚丙烯酰胺（分子量范围 600 万 -1000 万），聚合氯化铝（分子量范围 500 万 -800 万），聚合氯化铁铝（分子量范围 500 万 -1000 万），聚合氯化铁（分子量范围 500 万 -1000 万），聚合硫酸铝（分子量范围 500 万 -800 万），聚合硫酸铁（分子量范围 600 万 -900 万）、聚合硫酸铝铁（分子量范围 500 万 -900 万）等中的一种或多种的组合。

[0036] 其中，聚丙烯酰胺在水中的优选质量浓度范围为 10-80g/吨水，在本发明实施例中为 20-40g/吨水；聚合氯化铝，聚合氯化铁，聚合硫酸铝，聚合硫酸铁、聚合氯化铁铝、聚合硫酸铝铁等其他无机絮凝剂的优选使用浓度范围为 30-2000g/吨水，在本发明实施例中为 50-825g/吨水。本领域技术人员可根据实际情况适当调整絮凝剂的用量。

[0037] 絮凝法在水处理领域应用较早，是废水处理常用方法之一，该法具有使用简单、设备投资少、处理效果好、能有效降低废水的 COD、成本较低等优点。混凝沉淀法作为一种经济的废水预处理方法被广泛采用。

[0038] 优选的，所述步骤 4 中，芬顿反应的具体方法为：在水体中加入双氧水和亚铁离子。

[0039] 更优选的，所述步骤 4 中，芬顿反应的具体方法为：在水体中加入双氧水和亚铁离子，并同时用紫外线照射水体。

[0040] 使用紫外线照射水体的主要作用是提高反应的效率，本领域技术人员可根据实际情况选择合适功率的紫外光，优选的紫外灯功率为 1000-2000W 的高压汞灯。

[0041] 更优选的，所述双氧水与水体的体积比为 0.001-0.09 : 1；亚铁离子与水体的质量体积比为 0.001-0.05 : 1。

[0042] 更优选的，所述双氧水、亚铁盐、废水的体积比为 0.003 ~ 0.09 : 0.003 ~ 0.05 : 1，反应时间为 0.5-3h，进一步优选的，所述双氧水、亚铁盐、废水的体积比为 0.04 ~ 0.09 :

0.005 ~ 0.05 :1, 反应时间为 2-2.5h。

[0043] 进一步优选的, 所述双氧水的浓度为 20-40wt%, 更优选的双氧水浓度为 28 ~ 35wt%。

[0044] 进一步优选的, 所采用的亚铁盐为硫酸亚铁和 / 或水合硫酸亚铁。

[0045] 所述的芬顿反应 (fenton 氧化反应) 主要是利用双氧水和二价铁盐以一定比例混合制成的一种强氧化剂, 可将废水中的难生物降解物质氧化为易生物降解物质, 降低后续处理难度。

[0046] 优选的, 所述步骤 6 中高密度菌种多孔生物材料处理的具体方法为: 使水体流经填充有高密度包埋菌颗粒的厌氧反应器, 进行厌氧深度处理。

[0047] 优选的, 所述步骤 7 中高密度菌种多孔生物材料处理的具体方法为: 使水体流经填充有高密度包埋菌颗粒的好氧反应器, 进行好氧的深度处理。

[0048] 更优选的, 所述高密度包埋菌颗粒在厌氧反应器中的填充率为 30-60%, 在厌氧反应器中的水力停留时间为 $HRT = 24 \sim 60h$ 。

[0049] 更优选的, 所述高密度包埋菌颗粒在好氧反应器中的填充率为 5-10%, 在好氧反应器中的水力停留时间为 $HRT = 4 \sim 24h$ 。

[0050] 更优选的, 所述高密度包埋菌颗粒为: 活性污泥固定或包埋于多孔载体内制备获得。

[0051] 更优选的, 活性污泥与多孔载体的质量比为 1 :10-50。

[0052] 更优选的, 所述活性污泥为生活活性污泥或农药废水活性污泥。

[0053] 进一步优选的, 所述活性污泥的浓度为 2500-20000mg/L, 活性污泥中有机物含量 $\geq 75wt\%$ 。

[0054] 更优选的, 所述多孔载体的孔径为 5nm-200nm。进一步优选的, 其粒径范围为 2-20mm。

[0055] 所述多孔载体可选用本领域各种适用于固定或包埋活性污泥的多孔载体, 具体可使用的多孔载体材料种类包括但不限于如海藻酸钙凝胶、海藻酸钠凝胶、琼脂、聚氨基甲酸酯多孔载体等中的一种或多种的组合。

[0056] 本发明第二方面提供所述难降解高盐高 COD 高溶剂含量废水的处理方法在废水处理领域的用途。

[0057] 优选的, 所述废水为难降解高盐高 COD 高溶剂含量的农药废水。

[0058] 如上所述, 本发明具有以下有益效果:

[0059] 1. 采用了流程简单, 工艺可靠, 成本经济的废水处理流程;

[0060] 2. 工艺中采用的科本龙含铁量高 (铁含量可达 85% 以上), 降解 COD 速率快, 废水经处理后 B/C 值增幅大, 使用寿命长。

[0061] 3. 工艺中采用了独有的微生物处理技术。该生物强化技术相比于传统的活性污泥法对废水中的耐盐度可达到 10%, 并可高效降解高毒废水中的 COD 和氨氮。

[0062] 4. 对于高溶剂含量的废水, 采用了萃取的预处理方法, 可将废水中的有机溶剂进行去除, 减轻了后续处理工艺的负担, 保证了工艺的正常运行。

[0063] 5. 该处理工艺成本低廉, 并可高盐高 COD 及高有机溶剂含量的农药废水的出水水质处理达标。出水 COD 值可控制在 200-300mg/L 以内。优化处理条件, 出水 COD 可达到

100mg/L 以内。

附图说明

[0064] 图 1 显示为高盐高 COD 高有机溶剂含量废水的处理工艺流程图。

[0065] 图 2 显示为本发明高盐高 COD 高有机溶剂含量废水的处理工艺流程图。

具体实施方式

[0066] 以下通过特定的具体实例说明本发明的实施方式,本领域技术人员可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点与功效。本发明还可以通过另外不同的具体实施方式加以实施或应用,本说明书中的各项细节也可以基于不同观点与应用,在没有背离本发明的精神下进行各种修饰或改变。

[0067] 须知,下列实施例中未具体注明的工艺设备或装置均采用本领域内的常规设备或装置;所有压力值和范围都是指绝对压力。

[0068] 此外应理解,本发明中提到的一个或多个方法步骤并不排斥在所述组合步骤前后还可以存在其他方法步骤或在这些明确提到的步骤之间还可以插入其他方法步骤,除非另有说明;还应理解,本发明中提到的一个或多个设备/装置之间的组合连接关系并不排斥在所述组合设备/装置前后还可以存在其他设备/装置或在这些明确提到的两个设备/装置之间还可以插入其他设备/装置,除非另有说明。而且,除非另有说明,各方法步骤的编号仅为鉴别各方法步骤的便利工具,而非为限制各方法步骤的排列次序或限定本发明可实施的范围,其相对关系的改变或调整,在无实质变更技术内容的情况下,当亦视为本发明可实施的范畴。

[0069] 实施例中所使用的碳基复合微电解滤料为江苏陆博环保材料有限公司销售的科本龙。

[0070] 实施例 1

[0071] 农药废水(COD 为 188000mg/L,含盐量 6.5%,苯含量 6%)

[0072] 1) 采用乙酸乙酯对农药废水进行萃取:两者充分混合后,静置 30 分钟,乙酸乙酯与废水的比例为 1:25(体积比),出水 COD 为 12.2 万;

[0073] 2) 将萃取后的废水进行微电解, $V_{\text{科本龙}}:V_{\text{水}} = 1:2$,HRT(水力停留时间) = 60min,再进行絮凝沉淀处理,絮凝剂为聚合氯化铝(分子量为 500 万左右)+聚丙烯酰胺(分子量为 800 万左右),使用量分别为 568g/吨水和 20g/吨水,所得废水的出水 COD 为 7.8 万 mg/L;

[0074] 3) 将步骤 2 所得水体进行芬顿反应(高级氧化反应),双氧水(30wt%)加入量:硫酸亚铁加入量:废水量 = 0.005:0.0025:1,反应时间 2 小时;

[0075] 4) 将步骤 3 所得水体进行絮凝沉淀,絮凝剂为聚合硫酸铝铁(分子量为 800 万左右),使用量为 40g/吨水,所得水体的出水 COD 为 22000mg/L;

[0076] 5) 将步骤 4 所得废水进行高密度多孔包埋菌颗粒填充的厌氧反应器中处理,包埋菌颗粒(载体材料为 BIO-FORM® 纳米载体填料(碧沃丰),载体颗粒粒径 10mm 左右,载体颗粒的孔径为 $20 \pm 10\text{nm}$,所包埋的微生物为浓缩的生活活性污泥(闵行污水处理厂),浓度为 15000mg/L,有机物含量 $\geq 75\text{wt}\%$,活性污泥与多孔载体的质量比为 1:40)在厌氧反应器

中的填充率为 35%，HRT = 48h，出水 COD = 6800mg/L；

[0077] 6) 将步骤 5 所得水样进行高密度多孔包埋菌颗粒填充的好氧反应器中处理，包埋菌颗粒（载体材料为 BIO-FORM® 纳米载体填料（碧沃丰），载体颗粒粒径 10mm 左右，载体颗粒的孔径为 $20 \pm 10\text{nm}$ ，所包埋的微生物为浓缩的生活活性污泥（闵行污水处理厂），浓度为 15000mg/L，有机物含量 $\geq 75\text{wt}\%$ ，活性污泥与多孔载体的质量比为 1:40）在好氧反应器中的填充率为 10%，HRT = 20h，出水 COD = 145mg/L。

[0078] 实施例 2

[0079] 农药废水（COD 为 186000mg/L，含盐量 2.5%，氯仿含量 5%）

[0080] 1) 采用乙酸乙酯对农药废水进行萃取：两者充分混合后，静置 30 分钟，乙酸乙酯与废水的比例为 1:22（体积比），出水 COD 为 11.5 万；

[0081] 2) 将萃取后的废水进行微电解， $V_{\text{科本龙}}:V_{\text{水}} = 1:2$ ，HRT（水力停留时间）= 60min，再进行絮凝沉淀处理，絮凝剂为聚丙烯酰胺（分子量为 1000 万左右），使用量分别为 20g/g/吨水（m/v），所得废水的出水 COD 为 6.5 万 mg/L；

[0082] 3) 将步骤 2 所得水体进行芬顿反应（高级氧化反应），双氧水（30wt%）加入量：硫酸亚铁加入量：废水量 = 0.05:0.05:1，反应时间 2 小时；

[0083] 4) 将步骤 3 所得水体再进行絮凝沉淀，絮凝剂为聚合硫酸铝（分子量为 800 万左右），使用量为 30g/吨水，所得水体的出水 COD 为 25000mg/L；

[0084] 5) 将步骤 4 所得水体进行高密度多孔包埋菌颗粒填充的厌氧反应器中处理，包埋菌颗粒（载体材料为 BIO-FORM® 纳米载体填料（碧沃丰），载体颗粒粒径 15mm 左右，载体颗粒的孔径为 $50\text{nm} \pm 20\text{nm}$ ，所包埋的微生物为农药废水好氧生化池浓缩污泥（山东淄博兴鲁化工厂），浓度为 11000mg/L，有机物含量 $\geq 75\text{wt}\%$ ，活性污泥与多孔载体的质量比为 1:20）在厌氧反应器中的填充率为 50%，HRT = 48h，出水 COD = 7800mg/L；

[0085] 6) 步骤 5 中所得废水进行高密度多孔包埋菌颗粒填充的好氧反应器中处理，包埋菌颗粒（载体材料为 BIO-FORM® 纳米载体填料（碧沃丰），载体颗粒粒径 15mm 左右，载体颗粒的孔径为 $50\text{nm} \pm 20\text{nm}$ ，所包埋的微生物为农药废水好氧生化池浓缩污泥（山东淄博兴鲁化工厂），浓度为 11000mg/L，有机物含量 $\geq 75\text{wt}\%$ ，活性污泥与多孔载体的质量比为 1:20）在好氧反应器中的填充率为 10%，HRT = 4h，出水 COD = 212mg/L。

[0086] 实施例 3

[0087] 农药废水（COD 为 175000mg/L，含盐量 5.5%，甲苯含量 6%）

[0088] 1) 采用乙酸乙酯对农药废水进行萃取：两者充分混合后，静置 30 分钟，乙酸乙酯与废水的比例为 1:30（体积比），出水 COD 为 8.9 万；

[0089] 2) 将水体进行微电解， $V_{\text{科本龙}}:V_{\text{水}} = 1:2.2$ ，HRT（水力停留时间）= 120min，再进行絮凝沉淀处理，絮凝剂为聚合硫酸铁（分子量为 600 万左右）+ 聚丙烯酰胺（分子量为 1000 万左右），使用量分别为 225g/吨水和 40g/吨水，所得水体的出水 COD 为 7.2 万 mg/L；

[0090] 3) 将步骤 2 所得废水进行芬顿反应（高级氧化反应），双氧水（30wt%）加入量：硫酸亚铁加入量：废水量 = 0.05:0.0056:1，反应时间 2 小时；

[0091] 4) 将步骤 3 所得废水进行絮凝沉淀，絮凝剂为聚合氯化铁（分子量为 700 万），使用量为 80g/吨水，所得水体的出水 COD 为 18000mg/L；

[0092] 5) 将步骤 4 所得废水进行高密度多孔包埋菌颗粒填充的厌氧反应器中处理，包埋

菌颗粒（载体材料为BIO-FORM®纳米载体填料（碧沃丰），载体颗粒粒径 20mm 左右，载体颗粒的孔径为 100nm±50nm，所包埋的微生物细菌为农药废水好氧生化池的浓缩污泥（山东淄博兴鲁化工厂），浓度为 10000mg/L，有机物含量≥ 75wt%，活性污泥与多孔载体的质量比为 1 :20）在厌氧反应器中的填充率为 60%，HRT = 24h，出水 COD = 6500mg/L。

[0093] 6) 步骤 5 中所得废水进行高密度多孔包埋菌颗粒填充的好氧反应器中处理，包埋菌颗粒（载体材料为BIO-FORM®纳米载体填料（碧沃丰），载体颗粒粒径 20mm 左右，载体颗粒的孔径为 100nm±50nm，所包埋的微生物细菌为农药废水好氧生化池的浓缩污泥（山东淄博兴鲁化工厂），浓度为 10000mg/L，有机物含量≥ 75wt%，活性污泥与多孔载体的质量比为 1 :20）在好氧反应器中的填充率为 10%，HRT = 4h，出水 COD = 160mg/L。

[0094] 实施例 4

[0095] 农药废水（COD 为 20.5 万 mg/L，含盐量 6%，二氯甲烷 7%）

[0096] 1) 采用苯对农药废水进行萃取：两者充分混合后，静置 30 分钟，苯与废水的比例为 1 :30（体积比），出水 COD 为 13.8 万；

[0097] 2) 将废水进行微电解， $V_{\text{科本龙}}:V_{\text{水}} = 1:1.6$ ，HRT（水力停留时间）= 100min，再进行絮凝沉淀处理，絮凝剂为聚合硫酸铁（分子量为 800 万左右）+ 聚丙烯酰胺（分子量为 1000 万左右），使用量分别为 825g/吨水和 40g/吨水，所得水体的出水 COD 为 52000mg/L；

[0098] 3) 将步骤 2 所得水体进行芬顿反应（高级氧化反应），双氧水（30wt%）加入量：硫酸亚铁加入量：废水量 = 0.06:0.008:1，反应时间 2.5 小时；

[0099] 4) 将步骤 3 所得水体再进行絮凝沉淀，絮凝剂为聚丙烯酰胺（分子量为 1000 万左右），使用量为 30g/吨水，所得水体的出水 COD 为 28000mg/L；

[0100] 5) 将步骤 4 所得废水进行高密度多孔包埋菌颗粒填充的厌氧反应器中处理，包埋菌颗粒（聚氨酯生物填料（君宇水处理填料），载体颗粒粒径 20mm 左右，载体颗粒的孔径为 100nm±50nm，所包埋的微生物为农药废水好氧生化池的浓缩污泥（山东淄博兴鲁化工厂），浓度为 5000mg/L，有机物含量≥ 75wt%，活性污泥与多孔载体的质量比为 1 :10）在厌氧反应器中的填充率为 60%，HRT = 24h，出水 COD = 7500mg/L；

[0101] 6) 将步骤 5 所得废水进行高密度多孔包埋菌颗粒填充的好氧反应器中处理，包埋菌颗粒（聚氨酯生物填料（君宇水处理填料），载体颗粒粒径 20mm 左右，载体颗粒的孔径为 100nm±50nm，所包埋的微生物为农药废水好氧生化池的浓缩污泥（山东淄博兴鲁化工厂），浓度为 5000mg/L，有机物含量≥ 75wt%，活性污泥与多孔载体的质量比为 1 :10）在好氧反应器中的填充率为 10%，HRT = 24h，出水 COD = 189mg/L。

[0102] 实施例 5

[0103] 农药废水（COD 为 80000mg/L，含盐量 5.6%，氯仿含量 3%）

[0104] 1) 采用乙酸乙酯对农药废水进行萃取：两者充分混合后，静置 30 分钟，乙酸乙酯与废水的比例为 1 :30（体积比），出水 COD 为 6.2 万；

[0105] 2) 将水体进行微电解， $V_{\text{科本龙}}:V_{\text{水}} = 1:1.3$ ，HRT（水力停留时间）= 90min，再进行絮凝沉淀处理，絮凝剂为聚合硫酸铝（分子量为 700 万左右）+ 聚丙烯酰胺（分子量为 800 万左右），使用量为 550g/吨水和 40g/吨水，所得水体的出水 COD 为 31500mg/L；

[0106] 3) 将步骤 2 所得废水进行芬顿反应（高级氧化反应），双氧水（35wt%）加入量：硫酸亚铁加入量：废水量 = 0.008 :0.004 :1，反应时间 2 小时；

[0107] 4) 将步骤 3 所得废水再进行絮凝沉淀,絮凝剂为聚丙烯酰胺(分子量为 800 万左右),使用量为 20g/吨水,所得水体的出水 COD 为 18000mg/L;

[0108] 5) 将步骤 4 所得废水进行高密度多孔包埋菌颗粒填充的厌氧反应器中处理,包埋菌颗粒(聚氨酯生物填料(君宇水处理填料),载体颗粒粒径 15mm 左右,载体颗粒的孔径为 $80\text{nm} \pm 20\text{nm}$,所包埋的微生物细菌为农药废水兼氧生化池的浓缩污泥(山东淄博兴鲁化工厂),浓度为 10000mg/L,有机物含量 $\geq 75\text{wt}\%$,活性污泥与多孔载体的质量比为 1:20)在厌氧反应器中的填充率为 45%,HRT = 48h,出水 COD = 6500mg/L。

[0109] 6) 步骤 5 中所得废水进行高密度多孔包埋菌颗粒填充的好氧反应器中处理,包埋菌颗粒(聚氨酯生物填料(君宇水处理填料),载体颗粒粒径 15mm 左右,载体颗粒的孔径为 $80\text{nm} \pm 20\text{nm}$,所包埋的微生物细菌为农药废水兼氧生化池的浓缩污泥(山东淄博兴鲁化工厂),浓度为 10000mg/L,有机物含量 $\geq 75\text{wt}\%$,活性污泥与多孔载体的质量比为 1:20)在好氧反应器中的填充率为 10%,HRT = 12h,出水 COD = 160mg/L。

[0110] 综上所述,本发明有效克服了现有技术中的种种缺点而具高度产业利用价值。

[0111] 上述实施例仅例示性说明本发明的原理及其功效,而非用于限制本发明。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下,对上述实施例进行修饰或改变。因此,举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本发明所揭示的精神与技术思想下所完成的一切等效修饰或改变,仍应由本发明的权利要求所涵盖。

高盐度高浓度 COD 废水-----溶剂萃取-----微电解、絮凝-----芬顿反应(高级氧化反应)-----絮凝
-----厌氧处理(高密度包埋菌颗粒处理技术)-----好氧处理(高密度包埋菌颗粒处理技术)

图 1

高盐度高浓度 COD 废水-----溶剂萃取-----碳基复合微电解滤料、絮凝-----芬顿反应(高级氧化反
应)-----絮凝-----厌氧处理(高密度包埋菌颗粒处理技术)-----好氧处理(高密度包埋菌颗粒处理技
术)

图 2