



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104926046 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 23

(21) 申请号 201510385473. 2

(22) 申请日 2015. 07. 01

(71) 申请人 广东灵捷制造化工有限公司

地址 511517 广东省清远市清远高新技术产  
业开发区 7 号区

(72) 发明人 魏焕曹

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司

44202

代理人 戴建波

(51) Int. Cl.

C02F 9/14(2006. 01)

C02F 1/461(2006. 01)

C02F 103/30(2006. 01)

权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

一种处理腈纶废水的微电解处理工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种用于处理腈纶废水的微电解处理工艺,其包括如下的处理步骤:(1) 将废水的 pH 值调节为酸性,优选调节为 pH = 3-5;(2) 将上述调节为酸性的废水在含有酸性微电极的微电解反应池进行处理;(3) 在微电解反应池的出水中加入双氧水,进行 Fenton 氧化反应;(4) Fenton 氧化反应后的水中加入石灰和 / 或片碱,进行中和,将 pH 值调节为 8-10,并曝气搅拌,吹脱大部分氨氮;(5) 中和后的出水进行沉淀处理,使悬浮物沉淀;(6) 沉淀处理后的出水进行生化处理。本发明的工艺方法中巧妙地利用微电解反应所产生的硫酸亚铁,加入双氧水而形成 Fenton 试剂,有效去除了废水中各种有机物质;同时,在水解处理、厌氧处理以及接触氧化处理中,利用微电极材料使生化处理的难度进一步降低,从而降低污泥负荷。

1. 一种用于处理腈纶废水的微电解处理工艺,其包括如下的处理步骤:
  - (1) 将废水的 pH 值调节为酸性,优选调节为  $\text{pH} = 3-5$ ;
  - (2) 将上述调节为酸性的废水在含有酸性微电极的微电解反应池进行处理;
  - (3) 在微电解反应池的出水中加入双氧水,进行 Fenton 氧化反应;
  - (4) Fenton 氧化反应后的水中加入石灰和 / 或片碱,进行中和,将 pH 值调节为 8-10,并曝气搅拌,吹脱大部分氨氮;
  - (5) 中和后的出水进行沉淀处理,使悬浮物沉淀;
  - (6) 将上述沉淀处理后的出水进行生化处理。
2. 如权利要求 1 所述的微电解处理工艺,其中,所述的酸性微电极材料为铁碳微电极。
3. 如权利要求 1 所述的微电解处理工艺,其中,在中和反应的区域悬挂设置有碱性微电极材料。
4. 如权利要求 1 所述的微电解处理工艺,其中,所述的生化处理包括水解处理、厌氧处理、缺氧处理、接触氧化处理及沉淀处理;所述的水解处理是在碱性微电极材料存在下进行的。
5. 如权利要求 4 所述的微电解处理工艺,其中,所述的厌氧处理也是在碱性微电极材料的存在下进行的。
6. 如权利要求 3-5 之一所述的微电解处理工艺,其中,所述的碱性微电极包括负载于多孔性载体上的粉状阳极材料和粉状阴极材料。
7. 如权利要求 6 所述的微电解处理工艺,其中,所述碱性微电极的阳极材料为锌粉,阴极材料为二氧化锰,多孔性载体为陶粒。
8. 如权利要求 4 所述的微电解处理工艺,其中,所述的接触氧化处理是在中性微电极材料存在下进行的。
9. 如权利要求 8 所述的微电解处理工艺,其中,所述的中性微电极材料是由两种微电极材料按 1 : 1 混合而成,其中,第一种微电极材料包括组分为  $0.2 \sim 1.5 : 0.1 \sim 1 : 0 \sim 0.1 : 1 \sim 1.5 : 1 \sim 1.5$  的陶粒组分、二氧化硅组分、二氧化钛组分、碳粉组分和铁粉组分;第二种微电极材料包括组分为  $1 \sim 1.5 : 1 \sim 1.5 : 0.2 \sim 1$  的二氧化锰组分、锌粉组分和陶粒组分。
10. 如权利要求 1-5 之一所述的微电解处理工艺,其进一步包括深度氧化处理;其中,在所述的深度氧化处理中,采用臭氧发生设备将臭氧通入二沉池之后的集水池内,通过微孔曝气的形式实现废水的深度处理。

## 一种处理腈纶废水的微电解处理工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及工业废水的处理,更具体地讲,本发明涉及一种用于处理腈纶废水的微电解处理工艺。

### 背景技术

[0002] 腈纶的化学名称为聚丙烯腈纤维。腈纶是一种重要的纺织材料,也可以称为“人造羊毛”或“合成羊毛”,其特点是柔软、色泽鲜艳、保暖以及不易变形,常用于制造毛线、毛毯、运动服等,外表颜色鲜艳明亮,造价成本比较低,远远不及羊毛和纯棉,但腈纶具有很好的复原性能,不易变形,大大优于纯棉强。

[0003] 但是,作为一种重要的石油化工产品,腈纶生产过程所产生的废水毒性大,污染程度高,处理难度大。

[0004] 现有技术中针对腈纶废水的处理进行了大量的研究工作。例如,中国专利申请 CN201110307877 公开了一种处理腈纶废水的方法,该方法包括如下步骤:(a)对腈纶废水进行超声波水解处理;(b)对步骤(a)得到的经超声波水解处理的腈纶废水用生物反应池处理;以及(c)对步骤(b)得到的腈纶废水进行 Fenton 处理。

[0005] 中国专利 CN201210172104 公开了一种腈纶废水的生物化学处理方法,其包括以下步骤:1)调节腈纶废水的 pH 值至 7-9,根据腈纶废水水质投加  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ;2)将步骤 1 所得废水进行第一级厌氧/好氧处理,第一级厌氧反应器和第一级好氧反应器均采用生物膜法,其中第一级厌氧反应器和第一级好氧反应器中均采用聚氨酯填料作载体;3)在第一级厌氧/好氧处理后,进行第二级厌氧/好氧处理,进行生物化学处理后出水;其中,第二级厌氧反应器采用生物膜法,第二级厌氧反应器中采用软性纤维作为载体,第二级好氧反应器采用活性污泥法,经过驯化的活性污泥浓度为 3-7g/L。

[0006] 中国专利 CN201310064394 公开了一种丙烯腈、腈纶生产综合废水处理工艺,其首先对腈纶生产废水采用空气曝气氧化、Fenton 氧化、絮凝沉降等工序进行预处理,去除废水中难生化处理、有毒有害的亚硫酸盐、低聚物、EDTA 和聚氧乙烯醚等污染物,然后与丙烯腈生产废水混合进行厌氧、缺氧、好氧、硝化等一系列生化处理,实现外排水达标排放。该技术的特点是对腈纶废水先进行预处理,去除了腈纶废水中难生化、有毒有害物质,提高了腈纶废水的可生化性,以便为后续的生化处理奠定基础。

[0007] 中国专利申请 CN201210208645 则公开了一种对腈纶生化废水进行深度处理的方法及其设备。其深度处理方法包括以下步骤:调节腈纶生化废水 pH 至 7.5-8.5,在反应池中用活性污泥和生物膜填料共同处理腈纶生化废水,其中活性污泥浓度为 3-15g/L,生物膜填料为中空纤维膜,控制反应池中的腈纶生化废水溶解氧浓度为 3.0-5.0mg/L,水力停留时间为 24-48 小时。

[0008] 中国专利申请 CN201210130647 公开了一种腈纶生产含氮废水的脱氮方法,其包括:向污水处理系统中投加一定量的脱氮菌剂,含氮氮污水处理温度为 18-40℃,溶解氧为 0.2-3mg/L, pH 为 7.5-8.5。

[0009] 中国专利 CN201120523601 公开了一种丙烯腈和腈纶装置废水处理系统；其中，碱性水解处理装置与丙烯腈生产废水排放管线连接；混凝沉淀或混凝气浮装置 A 与聚合工艺废水排放管线连接；均质调质器与好养生物处理装置连接，好养生物处理装置与高级氧化处理装置连接，高级氧化处理装置与水解酸化-好氧装置或 A/O 装置连接；混凝沉淀或混凝气浮装置 B 与纺丝工艺废水排放管线连接，混凝沉淀或混凝气浮装置 B 与水解酸化-好氧装置或 A/O 装置连接。该技术中，经过预处理后的各股废水再与不需要进行预处理的其它装置排出的废水混合集中处理。

[0010] 现有的腈纶废水处理技术仍然是利用生化处理技术，并针对生化处理的局限性，利用各种化学或物理的处理方法进行预处理，但目前的处理技术仍难保证有效地处理掉腈纶废水中复杂的化学物质。

### 发明内容

[0011] 本发明的目的是解决现有技术中的不足，有效地处理腈纶废水中的各种化学物质，以实现达标排放。

[0012] 为实现本发明的目的，本发明提供了一种用于处理腈纶废水的微电解处理工艺，其包括如下的处理步骤：

[0013] (1) 将废水的 pH 值调节为酸性，优选调节为  $\text{pH} = 3-5$ ；

[0014] (2) 将上述调节为酸性的废水在含有酸性微电极的微电解反应池进行处理；

[0015] (3) 在微电解反应池的出水中加入双氧水，进行 Fenton 氧化反应；

[0016] (4) Fenton 氧化反应后的水中加入石灰和 / 或片碱，进行中和，将 pH 值调节为 8-10，并曝气搅拌，吹脱大部分氨氮；

[0017] (5) 中和后的出水进行沉淀处理，使悬浮物沉淀；

[0018] (6) 将上述沉淀处理后的出水进行生化处理。

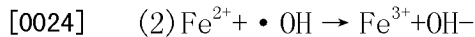
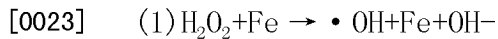
[0019] 与现有的腈纶废水处理技术完全不同的是，本发明的腈纶废水处理工艺是一种包含微电解处理步骤的工艺方法，而且巧妙地利用了酸性微电极材料在微电解反应中所产生的硫酸亚铁，加入双氧水，形成 Fenton 氧化，从而使废水中的各种化学物质在电化学氧化还原反应 + Fenton 氧化的作用下，被有效地去除，从而为后续的生化单元的继续处理奠定了基础，保证了能轻易实现达标排放。

[0020] 优选地，在本发明的腈纶废水微电解处理工艺中，酸性微电极材料为铁碳微电极。进一步优选地，在本发明的微电解处理工艺中，形成 Fenton 试剂的二价铁无需额外添加，可直接由微电解反应池的出水中所含有的二价铁来提供。例如，微电解反应池的出水先与双氧水在折流板的作用下不断混合反应，然后再与石灰和 / 或片碱混合，经过充分中和反应后最终进入斜板沉淀池。

[0021] 在本发明的腈纶废水的微电解处理工艺方法中，由于微电解反应期间有硫酸亚铁产生，为实现巧妙地综合利用，本发明的微电解反应池的出水先与双氧水在折流板的作用下不断混合反应，形成 Fenton 试剂，从而可利用 Fenton 氧化来进一步处理各种有机毒害物质。 $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\text{Fe}^{2+}$  离子的催化作用下具有氧化多种有机物的能力。过氧化氢与亚铁离子的结合即为所谓的 Fenton 试剂，其中  $\text{Fe}^{2+}$  离子主要是作为同质催化剂，而  $\text{H}_2\text{O}_2$  则起氧化作用。Fenton 试剂具有极强的氧化能力，特别适用于某些难生物降解的或对生物有毒性的工业废

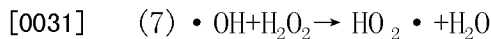
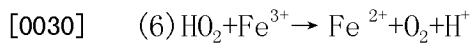
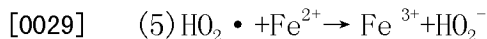
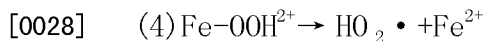
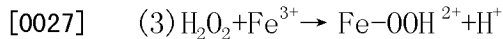
水的处理上。

[0022] Fenton 试剂具有复杂的反应机制,其大致的反应过程如下:



[0025] 其中,产生  $\cdot\text{OH}$  的反应步骤 (1) 控制了整个反应的速度,  $\cdot\text{OH}$  通过反应方程 (2) 与有机物反应而逐渐被消耗。

[0026]  $\text{Fe}^{3+}$  能催化降解  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 使之变成  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 自由基链机理指出, 对于单一的  $\text{Fe}^{3+}$  系统 (即除水外没有其他的络合物配位基), 将产生  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{HO}_2^-$ 。反应过程除 (1)、(2) 外, 还包括以下几个步骤:



[0032] 通过分离有机化合物中的 H、填充未饱和的 C-C 键, 羟基  $\cdot\text{OH}$  能不加选择地同大多数有机物迅速反应; 和  $\cdot\text{OH}$  相比,  $\text{HO}_2^-$  的反应活性微弱许多。当有  $\text{O}_2$  存在时,  $\cdot\text{OH}$  与有机物反应产生的以碳为中心的自由基会与  $\text{O}_2$  反应, 产生  $\text{ROO}\cdot$  自由基, 并最终变成氧化产物。除此之外, 还认为 Fenton 反应能产生亚铁离子,  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应产生铁水络合物, 亦即 Fenton 试剂具有一定得絮凝沉淀功能, 而这种絮凝沉淀功能也是 Fenton 试剂降解 COD 的重要组成部分。

[0033] 更优选地, 在本发明的脘纶废水的微电解处理工艺中, 在中和反应的区域进一步悬挂设置有碱性微电极材料。例如, 可在中和沉淀单元的曝气折流反应池和 / 或折流反应池的中和反应区域中, 悬挂设置碱性微电极材料。这样的设置, 使得脘纶废水不仅经受了酸性条件下的微电解处理、Fenton 氧化的处理, 也经受了碱性条件下的微电解处理, 达到了单一的酸性微电解处理、Fenton 氧化处理或碱性微电解处理所无法达到的综合处理效果。

[0034] 在本发明的脘纶废水微电解处理工艺中, 上述的生化处理包括水解处理、厌氧处理、缺氧处理、接触氧化处理及沉淀处理, 例如生化单元包括水解池、厌氧池、缺氧池、接触氧化池及沉淀池; 其中, 水解处理是一种改进的水解处理, 即: 本发明中水解处理是在碱性微电极材料存在下进行的。例如, 水解池可以是一种改进的水解池, 其底部设有布水系统, 中间悬挂碱性微电极材料, 布水采用底进上出的方式。

[0035] 在水解处理中, 当废水中有机物为复杂结构时, 水解酸化菌利用  $\text{H}_2\text{O}$  电离的  $\text{H}^+$  和  $-\text{OH}$  将有机物分子中的 C-C 链打开, 一端加入  $\text{H}^+$ , 一端加入  $-\text{OH}$ , 可以将长链水解为短链、支链成直链、环状结构变成直链或支链, 提高污水的可生化性。水中 SS 高时, 水解菌通过胞外粘膜将其捕捉, 用外酶水解成分子断片再进入胞内代谢, 在没有外源最终电子受体的条件下, 化能异养型微生物细胞对外源有机化合物的氧化与内源的有机化合物的还原相耦合, 一般并不发生经包含细胞色素等的电子传递链上的电子传递和电子传递磷酸化, 而是通过底物 ( 激酶的底物 ) 水平磷酸化来获得代谢能 ATP; 外源有机化合物释放的电子一级电子载体 NAD (nicotinamide adenine dinucleotide, 一种传递电子的辅酶), 以 NADH 的形式直接将电子交给内源的有机受体而再生成 NAD, 同时将后者还原成水解酸化产物 ( 不完

全氧化的产物,有利于后续的好氧段处理)。不完全的代谢可以使 SS 成为溶解性有机物。碱性微电极材料的存在,会促使水解处理的顺利高效地进行。

[0036] 进一步地,上述的厌氧处理也是一种改进的厌氧处理,即:本发明中厌氧处理是在碱性微电极材料的存在下进行的。例如,厌氧池是一种改进的厌氧池,其底部设有布水系统,中间悬挂组合填料及碱性微电极材料,布水采用底进上出的方式。其中,组合填料是在软性填料和半软性填料的基础上发展而成,它兼有两者的优点,其结构是由双圈塑料环及压在环上的醛化纤维或涤纶丝组成。

[0037] 在厌氧处理中,废水中的有机物物料可通过厌氧分解分四个阶段加以降解。a 水解阶段:高分子有机物由于其大分子体积,不能直接通过厌氧菌的细胞壁,需要在微生物体外通过胞外酶加以分解成小分子。废水中典型的有机物质比如纤维素被纤维素酶分解成纤维二糖和葡萄糖,淀粉被分解成麦芽糖和葡萄糖,蛋白质被分解成短肽和氨基酸。分解后的这些小分子能够通过细胞壁进入到细胞的体内进行下一步的分解。b 酸化阶段:上述的小分子有机物进入到细胞体内转化成更为简单的化合物并被分配到细胞外,这一阶段的主要产物为挥发性脂肪酸(VFA),同时还有部分的醇类、乳酸、二氧化碳、氢气、氨、硫化氢等产物产生。c 产乙酸阶段:在此阶段,上一步的产物进一步被转化成乙酸、碳酸、氢气以及新的细胞物质。d 产甲烷阶段:在这一阶段,乙酸、氢气、碳酸、甲酸和甲醇都被转化成甲烷、二氧化碳和新的细胞物质。这一阶段也是整个厌氧过程最为重要的阶段和整个厌氧反应过程的限速阶段。采用本发明碱性微电极材料能够促进厌氧菌生长,使有机物继续分解,为后续好氧降低难度。

[0038] 本发明中,上述的碱性微电极可以包括负载于多孔性载体上的粉状阳极材料和粉状阴极材料。例如,碱性微电极的阳极材料可以为锌粉,阴极材料可以为二氧化锰,多孔性载体可以为陶粒;其中,二氧化锰的粒径可以为 20~120 目、优选为 60~100 目,锌粉的粒径可以为 20~160 目、优选为 60~120 目,陶粒的粒径可以为 2-10mm;而且按重量份计,锌粉、二氧化锰和陶粒的比例可以为 0.5~1.5:0.5~1.5:0.2~1.0、优选为 1.0~1.5:1.0~1.5:0.2~1.0。

[0039] 本发明中,缺氧处理时可在缺氧池底部设有布水系统,废水在此由于反硝化菌的作用,将其中硝态氮及亚硝态氮转化为氮气,从而降低了总氮,更有利于后续好氧硝化反应的进行,布水采用底进上出的方式。

[0040] 更进一步地,上述的接触氧化处理是在中性微电极材料存在下进行的。例如,接触氧化池是一种改进的接触氧化池,其底部设有布水及曝气系统,中间悬挂组合填料及中性微电极材料。本发明中,中性微电极材料是由两种微电极材料按 1:1 混合而成,其中,第一种微电极材料包括组分为 0.2~1.5:0.1~1:0~0.1:1~1.5:1~1.5 的陶粒组分、二氧化硅组分、二氧化钛组分、碳粉组分和铁粉组分;第二种微电极材料包括组分为 1~1.5:1~1.5:0.2~1 的二氧化锰组分、锌粉组分和陶粒组分。组合填料可由双圈塑料环及压在环上的醛化纤维或涤纶丝组成。例如,中性微电极材料是中国专利“一种用于废水微电解处理的微电极”(ZL 200910038783.1)和“一种用于碱性条件下废水处理的微电极”(ZL201210452101.3)中所描述的两种微电极材料的混合物,两者比例为 1:1,其中,ZL 200910038783.1 所描述的微电极包括粒径为 1-5mm 的陶粒组分(A)、粒径为 80-120 目的二氧化硅组分(B)、粒径为 80-200 目的二氧化钛组分(C)、粒径为 20-80 目的碳粉组分(D)

和粒径为 20-120 目的铁粉组分 (E), 其组分比 A : B : C : D : E 为 0.2 ~ 1.5 : 0.1 ~ 1 : 0 ~ 0.1 : 1 ~ 1.5 : 1 ~ 1.5 ; ZL 201210452101.3 所描述的微电极包括粒径为 20 ~ 100 目的二氧化锰组份 (A)、粒径为 20 ~ 120 目的锌粉组份 (B) 和粒径为 1 ~ 5mm 的陶粒组份 (C), 其按重量计算的组份比 A:B:C 为 1 ~ 1.5 : 1 ~ 1.5 : 0.2 ~ 1。

[0041] 接触氧化处理是一种介于活性污泥法与生物滤池之间的生物膜法工艺, 其特点是在池内设置填料, 池底曝气对污水进行充氧, 并使池体内污水处于流动状态, 以保证污水与污水中的填料充分接触, 避免生物接触氧化池中存在污水与填料接触不均的缺陷。接触氧化法中微生物所需氧由鼓风机曝气供给, 生物膜生长至一定厚度后, 填料壁的微生物会因缺氧而进行厌氧代谢, 产生的气体及曝气形成的冲刷作用会造成生物膜的脱落, 并促进新生物膜的生长, 此时, 脱落的生物膜将随出水流出池外。生物接触氧化法具有以下特点 : a 由于填料比表面积大, 池内充氧条件良好, 池内单位容积的生物固体量较高, 因此, 生物接触氧化池具有较高的容积负荷 ; b 由于生物接触氧化池内生物固体量多, 水流完全混合, 故对水质水量的骤变有较强的适应能力 ; c 剩余污泥量少, 不存在污泥膨胀问题, 运行管理简便。采用本发明的中性微电极材料有助于污泥的生长, 对活性污泥的培养、繁殖等有促进作用, 并且由于微电解反应的存在, 使生化难度进一步降低, 从而降低污泥负荷。

[0042] 本发明的腈纶废水微电解处理工艺中, 可进一步包括深度氧化处理的工艺步骤 ; 其中, 在深度氧化处理中, 可采用臭氧发生设备将臭氧通入二沉池之后的集水池内, 通过微孔曝气的形式实现废水的深度处理。

[0043] 例如, 可以根据 COD 在线监测仪器来自动地开启或关闭深度氧化处理。当生化处理后出水已经合格的情况下, 深度氧化处理可以不必启动 ; 若废水进水浓度偏高, 生化处理后出水尚不达标或不稳定时, 在此情况下, 可利用臭氧能降低 20-30mg/L 的 COD, 吨水费用约 0.28 元, 从而既节省成本, 又能实现最终达标排放。

[0044] 本发明提出了一种全新的腈纶废水处理工艺, 该处理工艺是一种包含微电解反应处理的工艺方法, 其巧妙地利用微电解反应池出水所含有大量的硫酸亚铁, 加入一定量的双氧水, 形成 Fenton 氧化, 这种微电解 +Fenton 氧化可以有效地氧化去除废水中的各种有机物, 将腈纶废水的大部分低聚物打开, COD 的去除率接近一半, 能有效地减轻后续生化负荷 ; 而在中和沉淀单元和生化单元的适当区域进一步设置适当的微电极材料, 使生化处理的难度进一步降低, 从而降低污泥负荷。

[0045] 下面结合附图和具体实施方式来进一步地说明本发明 ; 但是可以理解, 这些具体的实施方式只是用于说明本发明, 而不是对本发明的限制。本领域的普通技术人员完全可以在本发明的启示下, 对本发明的具体实施方式进行改进, 或对某些技术特征进行等同替换, 但这些经过改进或替换后的技术方案, 仍属于本发明的保护范围。

## 附图说明

[0046] 图 1 是本发明处理腈纶废水的微电解处理系统一具体实施方式的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0047] 在本发明的一具体实施方式中, 处理腈纶废水的微电解处理系统包括微电解反应单元、中和沉淀单元、改良生化单元、深度氧化单元, 整体系统采用一次提升后续自流的布

局,从而可大大降低动力成本。

[0048] 微电解反应单元:

[0049] 在微电解反应单元中,采用铁碳微电极材料,其规格为:每组材料包括 20 袋,每袋由 80x50(1 袋)50x30(2 袋)组成。

[0050] 微电极材料的摆放要求是:铺满支撑层,按照大小顺序叠层摆放,使废水能够与材料充分接触。

[0051] 在上述的微电解反应单元中,数个单独反应池串联成一组,根据实际水况采取一组或多组组成微电解反应单元,每组可单独运行。

[0052] 单座反应池采用底进上出的进出水方式,底部设置特殊的布水管线使水流呈螺旋式上升。

[0053] 反应池内由槽钢设置三层填料支撑层,支撑层上按照规定的摆放方式摆放上述酸性微电极材料。

[0054] 反应池底部设置曝气和排泥系统。

[0055] 上述的微电解反应单元配有加酸系统,根据水量选择相应流量的投加系统。一般控制加酸后废水的 pH 值在 3-5 之间。

[0056] 另外,微电解反应单元可以由自控系统实现自动运行。

[0057] 中和沉淀单元:

[0058] 中和沉淀单元设有双氧水及石灰(或片碱)投加系统,由于微电解反应期间有硫酸亚铁产生,为实现综合利用,微电解反应单元出水先与双氧水在折流板的作用下不断混合反应,然后再与石灰(或片碱)混合,经过充分中和反应后最终进入斜板沉淀池。

[0059] 废水与双氧水及石灰(或片碱)混合区域底部设置曝气系统,在曝气及折流板双重作用下实现充分混合,废水中的氨氮得以吹脱去除。

[0060] 中和反应区域悬挂设置碱性微电极材料。本实施方式中,所选用的微电极材料是负载于多孔性载体上的粉状阳极材料和粉状阴极材料,其中阳极材料为锌粉,阴极材料为二氧化锰,多孔性载体为陶粒;二氧化锰的粒径可以为 20 ~ 120 目,锌粉的粒径可以为 20 ~ 160 目,陶粒的粒径可以为 2-10mm;按重量份计,锌粉、二氧化锰和陶粒的比例可以为 0.5 ~ 1.5 : 0.5 ~ 1.5 : 0.2 ~ 1.0。

[0061] 中和沉淀单元各区域底部设置排泥系统。而且,本单元可由自控系统实现自动运行。

[0062] 运行时,将集水井内废水经提升泵与硫酸混合后达  $\text{PH} = 3$ ,进入微电解反应单元,停留时间 90 分钟;本实施方式中,微电解反应单元分两组,每组串联两座反应池,采用下进上出方式,共计四座反应池;每组出水自流进入相应的芬顿反应池,出水落差 50cm,停留时间 30 分钟,进一步降解难处理有机物,芬顿反应池与单组的微电解反应池串联,共计两座。最终出水与石灰混合后自流进入中和沉淀池,沉淀时间 90 分钟,沉淀池出水自流流入后续生化处理单元。

[0063] 生化单元:

[0064] 生化单元包括:改进的水解池、厌氧池、缺氧池、接触氧化池及沉淀池。

[0065] 改进的水解池底部设有布水系统,中间悬挂碱性微电极材料,布水采用底进上出的方式。所使用的碱性微电极材料同上。



[0066] 改进的厌氧池底部设有布水系统,中间悬挂组合填料及碱性微电极材料,布水采用底进上出的方式。所使用的碱性微电极材料同上。

[0067] 缺氧池底部设有布水系统,废水在此由于反硝化菌的作用,将其中硝态氮及亚硝态氮转化为氮气,从而降低了总氮,更有利于后续好氧硝化反应的进行,布水采用底进上出的方式。

[0068] 改进的接触氧化池底部设有布水及曝气系统,中间悬挂组合填料及中性微电极材料。中性微电极材料有助于污泥的生长,对活性污泥的培养、繁殖等有促进作用,并且由于微电解反应的存在,使生化难度进一步降低,从而降低污泥负荷。所使用的中性微电极材料如上所述。

[0069] 上述各池的底部均设有排泥系统,接触氧化池与缺氧池之间设有污泥回流管线,沉淀池与厌氧池和缺氧池之间设有污泥回流管线。各池依次形成落差,保证实现自流。

[0070] 深度氧化单元:

[0071] 采用臭氧发生设备将臭氧通入二沉池之后的集水池内,通过微孔曝气的形式实现废水的深度处理。该单元根据 COD 在线监测仪器自动开启关闭,当生化出水已经合格的情况下,臭氧不必启动,若进水浓度偏高,生化出水尚不达标,在此情况下,利用臭氧降低 20-30mg/L 的 COD,吨水费用约 0.28 元,从而既节省成本,又能实现最终达标排放。

[0072] 上述腈纶废水的微电解处理系统,可以实现本发明的腈纶废水处理工艺:(1) 将废水的 pH 值调节为酸性;(2) 将上述调节为酸性的废水在含有酸性微电极的微电解反应池进行处理;(3) 在微电解反应池的出水中加入双氧水,进行 Fenton 氧化反应;(4) Fenton 氧化反应后的水中加入石灰和 / 或片碱,进行中和,并曝气搅拌,吹脱大部分氨氮;(5) 中和后的出水进行沉淀处理,将悬浮物沉淀;(6) 沉淀处理后的出水进行生化处理。

[0073] 在运行上述的腈纶废水微电解处理系统时,可将集水井内废水经提升泵与硫酸混合后达  $\text{pH} = 3$ ,进入微电解反应单元,停留时间 90 分钟;本实施方式中,微电解反应单元分两组,每组串联两座反应池,采用下进上出方式,共计四座反应池;每组出水自流进入相应的芬顿反应池,出水落差 50cm,停留时间 30 分钟,进一步降解难处理有机物,芬顿反应池与单组的微电解反应池串联,共计两座。最终出水与石灰混合达  $\text{pH} = 8-9$  后自流进入中和沉淀池,沉淀时间 90 分钟,沉淀池出水自流入后续生化处理单元。

[0074] 中和沉淀单元出水经自流流入水解池,水解池内设布水装置,停留时间 4h;水解池出水自流进入厌氧池,厌氧池内设潜水搅拌机,停留时间 4h;厌氧出水自流进入缺氧池,停留时间 2h;缺氧出水自流进入接触氧化池,接触氧化池内悬挂组合填料,停留时间 4h;水解、厌氧、缺氧、接触氧化池均分为并列的两组,各池体落差 50cm,根据目前接触氧化池标高建造各个池体,实现一次提升后续自流。各反应池均设剩余污泥排放管线,系统产生的污泥排入现有污泥处置系统。接触氧化池设有污泥回流泵,根据处理要求开启,接触氧化池出水与 PAC、PAM 混合后进入二沉池,二沉池出水最终进入集水井。二沉池集水井内废水与臭氧发生器产生的臭氧在气液混合泵内混合反应,最终实现达标排放。

[0075] 下表给出了本发明微电解处理系统处理腈纶废水的中试数据:

[0076] 表 1 (2013.8.6 — 2013.9.17)

[0077]

中试数据统计								
时间	COD 浓度 (mg/L)							备注
	原入水	微电絮凝	水解厌氧 1	水解厌氧 2	接触氧化	絮凝沉淀	臭氧	
8.6	298	176	150			115	98	
8.7	303	173		162		127	95	
8.8	286	158	141			118	93	
8.20	269	45.6		17.5		33		臭氧停
8.21	289					38.7		
8.22	291			50.6		39.4		
8.23	230	146			46.8			
8.24	234	89				48.7		
8.25	234	142			30.8			
8.26	251	163	112		61.9			
8.27	275	153	130.6		85.9		78.4	
8.28	270	159	130		89.3		81	
8.29	248	135	132		108	92.5		臭氧停
8.30	264	141			109	88		
8.31	253	140			110	84		
9.1	233	143			119	60		
9.2	286	153		138	126	75		
9.3	253	143		139	100.4	92.5		
9.4	282	176		148	123	94		
9.5	305	194		167	131	97	86	
9.6 8:30	384	206		176	139	107	95	
9.6	324							
9.7	307	211		178	131	113	92	
9.8	305	185			133.5		92.5	

[0078]

9.9	315	186			124		97	
时间	COD 浓度 (mg/L)							备注
	原入水	微电絮凝	水解厌氧 1	水解厌氧 2	接触氧化	絮凝沉淀	臭氧	
9.10 8:30	325	195		147		111	92	
9.10 11:00	361							
9.10 15:00		180						
9.11	357	204		177	124		90	
9.11	384							
9.12	277	180	169		126	97		絮凝剂停加
9.12	291							
9.13 8: 00	343	195			119	89		
9.13 16: 00	316	196	142			93		臭氧停
9.14 8: 00	385	207			117	95		
9.14 16: 00	343	191		135		94		
9.15 8: 00	280	168			118	93		
9.15 16: 00	260	156	137			92		
9.16 8: 00	321	218			122.5	82.7		
9.16 16: 00	272	160		123		94.5		
9.17 8: 00	282	173				93		
9.17 16: 00	269	162	140			94.2		
平均值	294.024	166.7389	138.36	135.2385	108.4826	87.97241	90.825	

[0079] 表 2

[0080]

时间	氨氮 (mg/L)		
	原入水	微电絮凝	出水
9.13 8: 00	58.2	36.7	23.5
9.13 16: 00	63.4	40.2	24.1
9.14 8: 00	68.5	47.7	24.6
9.14 16: 00	66.4	46.8	23.3
9.15 8: 00	67.2	49.3	24.8
9.15 16: 00	64.9	45.2	23.2
9.16 8: 00	65.3		19.4
时间	氨氮 (mg/L)		
	原入水	微电絮凝	出水
9.16 16: 00			19.9
9.17 8: 00	65.1	50.1	24.8
9.17 16: 00	64.5	41.3	24.5
平均值	64.83333	44.6625	23.21

[0081] 检测仪器 : 哈希便携式检测设备

[0082] 对以上的数据进行分析, 可以发现 :

[0083] (1) 尽管进水的水质变化波动较大, 但本发明的脘纶废水微电解处理系统通过微电解和 Fenton 氧化, COD 的去除率达到了 43.2%, 处理效果高效稳定 ;

[0084] (2) 本阶段的数据证明, 微电解 → Fenton 氧化 → 水解 → 接触氧化 → O<sub>3</sub> 氧化的技术可靠、工艺可行, COD 和氨氮均能达到要求, 轻易实现 COD<sub>cr</sub> ≤ 100mg/L、氨氮 ≤ 25mg/L 的排放标准。

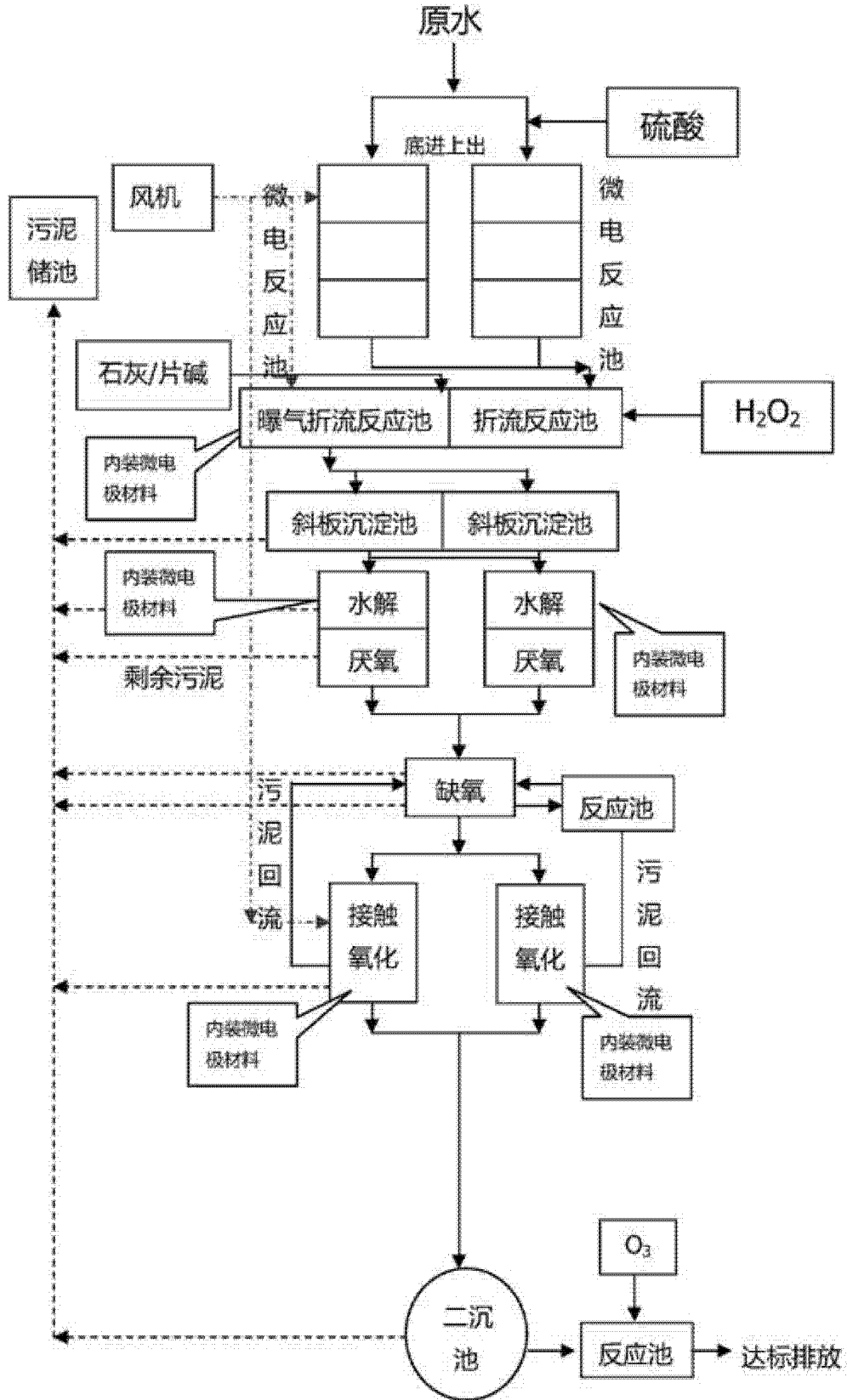


图 1