

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510035132.9

[51] Int. Cl.

C02F 9/14 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 1/52 (2006.01)

C02F 3/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100400441C

[22] 申请日 2005.6.14

[21] 申请号 200510035132.9

[73] 专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381 号

[72] 发明人 汪晓军 林德贤 万小芳 顾晓扬
董方

[56] 参考文献

CN1600705A 2005.3.30

CN2644414Y 2004.9.29

TW593164A 2004.6.21

H2O2/Fe²⁺ + 氧化附加生化法处理印染废水的实验研究. 林险峰等. 吉林师范大学学报 (自然科学版), 第 2003 年第 2 期. 2003

臭氧预处理强化煤气废水生化处理研究. 张文启等. 工业水处理, 第 25 卷第 1 期. 2005
明胶废水治理新技术. 刘宏斌, 刘光泗, 李澍, 黄宇广. 山西环境, 第 2 卷第 1 期. 1995

难生物降解有机废水生化前预处理技术进展. 岳宝等. 上海化工, 第 2004 年第 3 期. 2004

审查员 张金毅

[74] 专利代理机构 广州粤高专利代理有限公司

代理人 何淑珍

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

化学氧化 - 曝气生物滤池联合水处理方法

[57] 摘要

本发明涉及水处理领域, 尤其是利用化学氧化—曝气生物滤池联合工艺处理污染的水源水、废水特别是含难生物降解有机物的废水领域。该发明选用的化学氧化剂为芬顿试剂时, 由化学氧化处理、调节池处理、沉淀池处理和曝气生物滤池处理四个步骤组成。如选用的化学氧化剂为臭氧时, 由化学氧化处理、中间调节池和曝气生物滤池处理三个步骤组成。该方法提高了曝气生物滤池可处理性, 因而在具有高质量的出水水质前提下, 还具有处理工艺流程短、基建费用、运行费用省、易于操作管理、处理设施可间歇启动运行、便于扩大生产规模的改、扩建以及减少臭气、噪声和对周围环境的影响等优点。

1、化学氧化—曝气生物滤池联合水处理的方法，由化学氧化处理、调节池处理、沉淀池处理和曝气生物滤池处理四个步骤组成，其特征在于，所述化学氧化处理步骤的化学氧化剂为芬顿试剂，所述芬顿试剂中亚铁离子与双氧水的质量比为0.5~2.0:1，所述芬顿试剂的加入量为芬顿试剂中双氧水与待处理水中COD质量比为0.1~2:1，反应时间为1~2小时；经芬顿试剂预处理的水用碱性物质在调节池处理，调节至pH值6~8；调节池处理的水再经沉淀池沉淀分离絮体，水在沉淀池中的停留时间1~2小时；然后经沉淀池处理的水进入曝气生物滤池，在曝气生物滤池处理时间为2~6小时。

2、根据权利要求1所述的化学氧化—曝气生物滤池联合水处理的方法，其特征在于，所述碱性物质为氢氧化钠、氢氧化钾、石灰或碳酸钠。

3、化学氧化—曝气生物滤池联合水处理的方法，由化学氧化处理、中间调节池处理和曝气生物滤池处理三个步骤组成，其特征在于，所述化学氧化处理步骤的化学氧化剂为臭氧，臭氧的加入量为臭氧与待处理水中COD的质量比为0.01~2:1，反应时间为10~30分钟；反应以后，经臭氧预处理以后的水进入中间调节池，水在中间调节池中的停留时间为20~60分钟；经中间调节池处理的水然后进入曝气生物滤池，在曝气生物滤池处理时间为2~6小时。

化学氧化—曝气生物滤池联合水处理方法

技术领域

本发明涉及水处理领域，具体是利用化学氧化—曝气生物滤池联合工艺处理被污染水源的水、废水特别是含难生物降解有机物的废水领域。

背景技术

化学氧化作为废水氧化技术广泛用于去除水中的难生物降解有机物，并且使废水的可生物降解性能得到提高。该方法所用的化学氧化剂有：芬顿试剂（双氧水与亚铁离子组成的氧化还原体系）、臭氧、次氯酸钠、高锰酸钾等。但单独使用该方法，往往药剂投加量大，所需费用太高，经济性差。

曝气生物滤池（BAF）工艺主要应用于低浓度的污水处理中，如城市生活污水处理，低浓度工业污水处理，污水深度处理等。该技术诞生于上世纪80年代末，在欧洲、北美及日本等发达国家已有应用。它是一种微生物接触生长系统，通过附着在填料上的微生物的吸收、降解、氧化、合成等作用，去除可生物降解和利用的溶解性物质。该方法集污水处理曝气池和给水快滤池的特点于一体，高比表面积的粒状填料的使用不仅增大了微生物量，而且微生物的活性高，同时使得废水能同填料表面的微生物充分有效地接触，因而使得曝气生物滤池较一般传统的生物处理技术有更高的处理效率。曝气生物滤池的最大特点是集生物氧化和截留悬浮固体于一体，节省了后续二次沉淀池，在保证处理效果的前提下使处理工艺简化。此外，曝气生物滤池工艺有机物容积负荷高、水力负荷大，水力停留时间短、所需基建投资少、能耗及运行成本低及保证较高出水水质的特点。但曝气生物滤池技术对需定期进行反冲洗以清洗滤池中截留的固体悬浮物（SS）以及更新填料上的生物膜，因而要求进入曝气生物滤池的原水SS不能过高，以免使反冲洗频繁进行影响工艺的正常运行。

发明内容

本发明的目的就是为了解决上述现有技术中存在的不足之处，针对具有有机污染物浓度不高，即化学需氧量（COD, Chemical Oxygen Demand）低于500mg/L，

但这些有机物难生物降解的特点的废水，提出采用化学氧化，氧化部分有机物，更主要的是提高了有机污染物的可生化性（可用生物方法降解去除的还原性有机物的含量），然后再用曝气生物滤池的联合处理工艺进行处理。

本发明的另一目的在于对被污染水源水的给水净化。提供了一种经济而有效的处理工艺，解决随着水源水被难生物降解有机物污染的可能性增加的问题，满足人们对自来水质量要求的提高，脱除自来水中的有机物的要求。

本发明目的通过如下技术方案实现：

一种化学氧化—曝气生物滤池联合水处理的方法，由化学氧化处理、调节池处理、沉淀池处理和曝气生物滤池处理四个步骤组成，所述化学氧化处理步骤的化学氧化剂为芬顿试剂，所述芬顿试剂中亚铁离子与双氧水的质量比为 0.5~2.0:1，所述芬顿试剂的加入量为芬顿试剂中双氧水与待处理水中 COD 质量比为 0.1~2:1，反应时间为 1~2 小时；反应以后，经芬顿试剂预处理的水用碱性物质在调节池处理，调节至 pH 值 6~8，经过芬顿试剂预处理后，处理液的 pH 下降，需要在调节池中投加碱性物质，将 pH 调节到中性（pH 值 7 左右），有利于曝气生物滤池中微生物处理的要求。调节池处理的水再经沉淀池沉淀分离絮体，水在沉淀池中的停留时间 1~2 小时，因为芬顿试剂预处理后残留有较多的沉淀物，需要在生化处理之前通过沉淀池去除。然后经沉淀池处理的水进入曝气生物滤池，在曝气生物滤池处理的时间为 2~6 小时。所述碱性物质为氢氧化钠、氢氧化钾、石灰或碳酸钠。

本发明还提供另一种化学氧化—曝气生物滤池联合水处理的方法，由化学氧化处理、中间调节池处理和曝气生物滤池处理三个步骤组成，所述化学氧化处理步骤的化学氧化剂为臭氧，臭氧的加入量为臭氧与待处理水中 COD 的质量比为 0.01~2:1，反应时间为 10~30 分钟；反应以后，经臭氧预处理以后的水进入中间调节池，水在中间调节池中的停留时间为 20~60 分钟，中间调节池水力停留时间 20 到 60 分钟的目的是使经过臭氧氧化预处理以后残留的臭氧分解；经中间调节池处理的水然后进入曝气生物滤池，在曝气生物滤池处理时间为 2~6 小时。

本发明的原理：将含有难生物降解有机物的废水先用芬顿试剂或臭氧进行化学氧化预处理，对用于化学氧化预处理的化学药剂，除要求经其化学氧化预处理后，可将大部分难生物降解的有机物转化为可生物降解的有机物，还要要求经化学氧化预处理后，残留的少量用于化学氧化预处理的氧化剂在中间沉淀池或调节池中很快

降解，从而对后续的生化处理没有残留毒性。

曝气生物滤池的最大特点是集生物氧化和截留悬浮固体于一体，节省了后续二次沉淀池，在保证处理效果的前提下使处理工艺简化。此外，曝气生物滤池工艺有机物容积负荷高、水力负荷大。水力停留时间短、所需基建投资少、能耗及运行成本低及保证较高出水水质的特点。经曝气生物滤池处理后，进一步提高了处理出水的水质，使其达标排放，或达到回用水标准。

本发明与现有技术相比，具有以下优点和有益效果：

若废水中含有难生物降解的有机物，用曝气生物滤池来处理，也是无能为力的。采用化学氧化预处理工艺，破坏难生物降解的有机物，将其转化为可生物降解的有机物，再利用曝气生物滤池对其进行生化处理，充分发挥曝气生物滤池的优点，使含难生物降解有机物的废水得到有效的处理。由于提高了曝气生物滤池可处理性，本发明的优点具体体现为：

(1)较小的池容积和占地面积，曝气生物滤池的 BOD_5 容积负荷可达到 $5\sim 6\text{kg } BOD_5/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ，是常规活性污泥法或接触氧化法的 $6\sim 12$ 倍。

(2)高质量的出水水质。在 BOD_5 容积负荷为 $6\text{kg } BOD_5/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时，其出水 SS 和 BOD_5 可保持在 10mg/L 以下，COD 可保持在 50mg/L 以下。

(3)处理工艺流程短。由于曝气生物滤池的物理截留作用，故不需设置二沉池和污泥回流泵房，处理流程简化，使占地面积进一步减小。

(4)基建费用、运行费用省。由于该技术流程短、池容积和占地面积小，使基建费用大大降低，同时，粒状填料使得充氧效率提高，供氧动力消耗下降，单位污水处理电耗低，运行费用较常规方法处理低 $1/5$ 左右。

(5)易于操作管理。曝气生物滤池抗冲击负荷能力强，耐低温，无污泥膨胀之虞，可以避免微生物流失，保持较高的微生物量。因此，日常运行管理简单，处理效果稳定。

(6)处理设施可间歇启动运行。由于大量的微生物附着生长在粗糙多孔的粒状填料内部和表面，可以保持一定的微生物活性，因此，有利于系统的恢复启动。

(7)易挂膜，启动快。曝气生物滤池在水温 $10\sim 15^\circ\text{C}$ 时， $2\sim 3$ 周即可完成挂膜过程。

(8)曝气生物滤池采用模块化结构，便于扩大生产规模的改、扩建。

(9)可建成封闭式厂房,减少臭气、噪声和对周围环境的影响。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明的具体实施方式作进一步详细的说明,但本发明的实施方式不限于此。

实施例 1

采用芬顿试剂——曝气生物滤池工艺对含难生物降解的酸性玫瑰红模拟废水的处理。首先通过芬顿试剂的预处理,确定 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 为 0.5:1, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ 为 2:1。在这该条件下色度去除率为 99%, COD 去除率为 46.94%。化学预氧化停留时间 1 小时,然后将经过芬顿试剂预处理后的模拟废水加 NaOH 调节其 pH 值为 6.8~7.5,进入沉淀池(不必精确到 6.8 或 7.5),在沉淀池中脱除废水中的悬浮物,废水在沉淀池中的停留时间 1.5 小时,经沉淀处理的上清液,通过曝气生物滤池进行后续的生化处理。在曝气生物滤池停留时间为 3 个小时。经过该条件预处理的废水在曝气生物滤池处理后的 COD 去除率为 84.6%,原进水的平均 COD 250mg/L,色度达 2000 倍,处理后色度为 20 倍, COD 值为 20.4mg/L。

实施例 2

采用臭氧——曝气生物滤池工艺对含难生物降解的酸性玫瑰红模拟废水进行处理。首先通过臭氧预处理去除色度,臭氧投加量为臭氧与 COD 质量比为 2:1,臭氧化时间为 30 分钟,色度去除率为 98%, COD 去除率为 30%,经过臭氧预处理以后的模拟废水虽然 COD 去除率不高,但是可生化性得到很好的改善。臭氧处理后的出水,进入中间调节池,废水在中间调节池中的停留时间 50 分钟,然后再进入后续的曝气生物滤池。BAF 对色度虽然基本没有去除效果,但是对 COD 却具有良好的去除效果。在曝气生物滤池停留时间为 6 个小时, COD 去除率达到 84.9%。原进水的 COD 平均 250mg/L,色度达 2000 倍,处理后色度为 20 度, COD 值为 26.4 mg/L。

实施例 3

一化工厂废水,经二级生化处理后的出水含 COD 值的平均值为 120 mg/L,略高于当时的废水排放标准。此废水已经过生化处理,水中的有机物,大部分是难以进一步生化处理的有机物,采用芬顿试剂——曝气生物滤池工艺,首先通过芬顿

试剂的预处理, 确定 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 为 2:1, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ 为 0.2:1。化学氧化反应时间 1.5 小时, 然后将经过芬顿试剂预处理后的水加氢氧化钾调节 pH 值到 7~8, 进入沉淀池脱除水中的悬浮物, 在沉淀池中的停留时间 1 小时, 上清液通过曝气生物滤池进行后续的生化处理。曝气生物滤池停留时间为 2 个小时, 处理后出水的 COD 值从 120mg/L, 降至 30 mg/L, 达到工厂应用于循环冷却水的标准。

实施例 4

采用臭氧——曝气生物滤池工艺对含难生物降解某化肥厂废水进行处理。首先通过臭氧预处理, 臭氧投加量为 0.1 倍 COD (质量比), 化学氧化时间为 20 分钟。经过臭氧预处理以后的废水虽然 COD 去除率不高, 但是可生化性得到很好的改善, 经臭氧处理后, 进入中间调节池, 废水在中间调节池中的停留时间为 30 分钟。在曝气生物滤池停留时间为 4 个小时, COD 去除效果达到 90% 以上。原进水的 COD 超过 150mg/L, 处理后 COD 值也小于 40 mg/L, 最好的时候, 处理后出水的 COD 值只有 7 mg/L。

实施例 5

珠江三角洲某一印染厂采用当地的受污染河沟的水作为工业用水水源水, 河水中的 COD_{cr} 值为 100~110 mg/L, 经常规给水工艺处理后, 出水的 COD_{cr} 仍有 70~80 mg/L。用此水作工艺用水, 有印染时布上留有污斑。采用芬顿试剂——曝气生物滤池工艺, 首先通过芬顿试剂的预处理, 确定 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 为 1:1, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{COD}$ 为 0.1:1。化学氧化反应时间 1 小时, 然后将经过芬顿试剂预处理后的水加碳酸钠调节 pH 值到 6~7, 进入沉淀池脱除水中的悬浮物, 在沉淀池中的停留时间 1.5 小时, 上清液通过曝气生物滤池进行后续的生化处理。曝气生物滤池停留时间为 6 个小时, 处理后出水的 COD 值从 100~110mg/L, 降至 10~15 mg/L, 用此工业用水印染, 再没出现因工艺用水而引起的质量问题。

实施例 6

采用臭氧——曝气生物滤池工艺对重污染的河沟水进行处理以达工业用水的要求。首先通过臭氧预处理, 臭氧投加量为臭氧与 COD 的质量比为 0.01:1, 化学氧化时间为 10 分钟。经臭氧处理后, 进入中间调节池, 废水在中间调节池中的停留时间为 20 分钟。在曝气生物滤池停留时间为 2 个小时, COD 去除效果达到 90% 以上。原进水的 COD 100mg/L, 处理后 COD 值 12~15 mg/L。