



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102020384 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 20

(21) 申请号 201010618254. 1

(22) 申请日 2010. 12. 31

(71) 申请人 江苏苏净集团有限公司

地址 215122 江苏省苏州市苏州市工业园区  
唯新路 2 号

申请人 苏州苏净环保工程有限公司

(72) 发明人 李宇庆 马楫 马国斌 余杰  
杨文婷

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有  
限公司 32103

代理人 汪青

(51) Int. Cl.

C02F 9/06(2006. 01)

C02F 1/72(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种基于芬顿反应的有机废水的处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种基于芬顿反应的有机废水的处理方法,其包括(1) 高压脉冲电凝反应:调节废水的 pH 为 3~4,使废水在高压脉冲电凝设备中、电流强度为 1~30A 条件下进行高压脉冲电凝反应,电凝反应的时间为 30min~120min,其中高压脉冲电凝设备采用 100V~400V 的交流电输入,经整流后转变为直流电,然后利用脉冲发生器,形成 80V~350V 脉冲电压,高压脉冲电凝设备所采用的阴阳极板为碳含量在 0.45wt% 以上的铁板,极板之间的间距为 10mm~30mm;(2) 芬顿反应;(3) 混凝沉淀反应。本发明方法与已有技术相比,处理成本降低,处理时间缩短且处理效果更好。

1. 一种基于芬顿反应的有机废水的处理方法，其特征在于：所述方法包括以下步骤：

(1)、高压脉冲电凝反应：调节废水的 pH 为 3 ~ 4，使废水在高压脉冲电凝设备中、电流强度为 1 ~ 30A 条件下进行高压脉冲电凝反应，电凝反应的时间为 30min ~ 120min，其中高压脉冲电凝设备采用 100V ~ 400V 的交流电输入，经整流后转变为直流电，然后利用脉冲发生器，形成 80V ~ 350V 脉冲电压，高压脉冲电凝设备所采用的阴阳极板为碳含量在 0.45wt% 以上的铁板，极板之间的间距为 10mm ~ 30mm；

(2)、芬顿反应：向经过步骤 (1) 的废水中加入双氧水，使在 pH 3 ~ 6 下进行芬顿反应；

(3)、混凝沉淀反应：芬顿反应完成后，调整废水 pH 为 8.5 ~ 9，加入混凝剂进行混凝沉淀反应。

2. 根据权利要求 1 所述的有机废水的处理方法，其特征在于：步骤 (1) 中，使废水在电流强度 10A ~ 15A 条件下进行电凝反应，电解时间为 40min ~ 50min。

3. 根据权利要求 1 所述的有机废水的处理方法，其特征在于：步骤 (1) 的电凝反应过程中，及时将产生的浮渣从废水中刮除和将形成的沉淀排出。

4. 根据权利要求 1 所述的有机废水的处理方法，其特征在于：步骤 (2) 中，使在 pH 3.5 ~ 4.5 下进行芬顿反应。

5. 根据权利要求 1 所述的有机废水的处理方法，其特征在于：其特征在于：步骤 (3) 中，所述混凝剂为聚丙烯酰胺。

## 一种基于芬顿反应的有机废水的处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机废水的处理方法，其适用于印染、化工、制药等行业产生的难降解有机废水的处理。

### 背景技术

[0002] 一直以来，高浓度难降解的有机废水是污水处理技术的难点问题。此类废水主要是染料、农药、生物医药、化工等生产过程中所产生的废水。此类废水中污染物组成复杂、种类多、污染物浓度高、毒性大、盐分较高难于生物降解，如果这些物质不加治理就排放到环境中，势必严重污染生态环境和威胁人体健康，因此必须采用预处理技术，才能有效妥善处理。随着我国工业的迅速发展，合成了越来越多的有机物，其中难降解的有机物占了很大比例，因此难降解有机物的治理研究已引起国内外有关专家的高度重视，是目前水污染防治研究的热点与难点。

[0003] 目前，处理有机废水的方法有很多，如采用生物处理等方法，由于废水中含有抑制微生物生长的盐分和有毒物质，使得生物处理方法难以达到良好的处理效果。高级氧化技术在处理难降解有机废水领域具有非常明显的优势，芬顿反应是典型的高级氧化方法：利用双氧水和亚铁离子反应生成羟基自由基，可以快速去除传统技术无法去除的难降解有机物。芬顿反应的优点在于双氧水的分解速度快、氧化速率高，但由于大量亚铁离子的存在，双氧水的利用率不高，使有机污染物降解不完全，且反应必须在酸性条件下进行，否则因反应生成的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀而使加入的  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  失效，并且中和该溶液还需消耗大量的酸碱，另外处理成本高也制约了这一方法的广泛应用。鉴于此，目前芬顿反应处理废水法是沿着光化学和电化学两条路线发展的。

[0004] 申请号为 201010146094.5 的中国发明专利申请公开了一种基于芬顿反应的废水处理方法，其对废水中含铁元素的电极施加电源，电极本身铁元素失去电子形成亚铁离子，而在废水中的溶解氧在不锈钢阴极表面还原产生过氧化氢，过氧化氢与水中的亚铁离子反应产生羟基自由基氧化降解废水中的有机物，其中采用不锈钢网作为电化学反应的阴阳两极，且施加到阴阳两极上的电源采用可切换正负极方向的电源，电芬顿反应的液态环境酸碱度为 pH 介于 2 ~ 8 之间。该方法的废水处理虽然能取得一定的效果，然而，该方法采用不锈钢网作为阴阳两极，处理成本较高且处理时间长。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是克服现有技术的不足，提供一种改进的废水处理方法以提高处理效果和降低处理成本。

[0006] 为解决上述技术问题，本发明采用如下技术方案：

一种基于芬顿反应的有机废水的处理方法，其包括以下步骤：

(1)、高压脉冲电凝反应：调节废水的 pH 为 3 ~ 4，使废水在高压脉冲电凝设备中、电流强度为 1 ~ 30A 条件下进行高压脉冲电凝反应，电凝反应的时间为 30min ~

120min, 其中高压脉冲电凝设备采用 100V ~ 400V 的交流电输入, 经整流后转变为直流电, 然后利用脉冲发生器, 形成 80V ~ 350V 脉冲电压, 高压脉冲电凝设备所采用的阴阳极板为碳含量在 0.45wt% 以上的铁板, 极板之间的间距为 10mm ~ 30mm;

(2)、芬顿反应: 向经过步骤 (1) 的废水中加入双氧水, 使在 pH 3 ~ 6 下进行芬顿反应;

(3)、混凝沉淀反应: 芬顿反应完成后, 调整废水 pH 为 8.5 ~ 9, 加入混凝剂进行混凝沉淀反应。

[0007] 优选地, 步骤 (1) 中, 使废水在电流强度 10A ~ 15A 条件下进行电凝反应, 电解时间为 40min ~ 50min。此外, 在电凝反应过程中, 及时将产生的浮渣从废水中刮除和将形成的沉淀排出。

[0008] 优选地, 步骤 (2) 中, 使在 pH 3.5 ~ 4.5 下进行芬顿反应。步骤 (3) 中, 所述混凝剂为聚丙烯酰胺。

[0009] 由于上述技术方案的采用, 本发明与现有技术相比具有如下特点: 本发明的废水处理方案结合了高压脉冲电凝反应、芬顿反应以及混凝沉淀反应三个依次进行的处理过程, 总的 COD<sub>Cr</sub> 去除率可达 39% 以上, 其中, 高压脉冲电凝反应涉及电化学氧化、电化学还原、电凝聚以及电气浮四个过程, COD<sub>Cr</sub> 去除率可达 18.1%, 并且其还为下一步芬顿反应提供 Fe<sup>2+</sup>, 脉冲电源可以有效提高电流效率 20% ~ 30%, 同时减少浓差极化, 可缩短电解时间 30% ~ 40%, 节省电能 30% ~ 40%。采用较高的电压, 可以大大降低总电流强度和减少电解时间, 从而提高电流效率, 降低电耗、铁耗, 电解效果会更好, 设备运行安全可靠; 芬顿反应所需的 Fe<sup>2+</sup> 由高压脉冲电凝反应产生, 该步 COD<sub>Cr</sub> 去除率可达 20.1%; 混凝沉淀反应步骤, COD<sub>Cr</sub> 去除率可达 12.1%。因此, 本发明方法与已有技术相比, 处理成本降低, 处理时间缩短且处理效果更好。

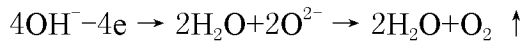
### 具体实施方式

[0010] BOD (Biochemical Oxygen Demand) 和 COD (Chemical Oxygen Demand) 是表征废水水质的两个重要指标, 其中 BOD 即生化需氧量, 指在一个时间周期, 一般采用五天时间, 水中有机物由于微生物的生化作用进行氧化分解, 使有机物无机化或气体化时所消耗水中溶解氧的总数量, 也称为五日生化需氧量, 记做 BOD<sub>5</sub>, BOD 的值越大, 表明水中有机污染物质越多, 污染也就越严重; COD 即化学需氧量, 指用强氧化剂处理水样时, 所消耗的氧化剂量, 它是表示水中还原性物质多少的一个指标, 水中的还原性物质主要指有机物, 因此, COD 是衡量水中有机物质含量多少的指标, COD 值越大, 说明水体受有机物的污染越严重, COD 的测定方法可以采用重铬酸钾标准法, 原理是: 在水样中加入一定量的重铬酸钾和催化剂硫酸银, 在强酸性介质中加热回流, 部分重铬酸钾被水样中可氧化物质还原, 用硫酸亚铁铵滴定剩余的重铬酸钾, 根据消耗重铬酸钾的量计算 COD 的值, 记为 COD<sub>Cr</sub>。生化需氧量 BOD 和化学需氧量 COD 的比值能说明水中的有机污染物有多少是微生物可以分解的, 即指明废水的可生化性。微生物难以分解的有机污染物对环境造成的危害更大。以下实施例中将采用 COD<sub>Cr</sub> 以及 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub> 来分别表征废水受有机物的污染程度以及废水的生化性。

[0011] 本发明主要针对来自印染、制药、化工企业的高浓度生物难降解有机废水的处

理，工艺主要思路是采用高压脉冲电凝、芬顿反应以及混凝沉淀反应三者相结合来达到有效降低废水中有机物，降低废水 COD<sub>Cr</sub> 值以及提高废水的 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub> 比值的目。其中，高压脉冲电凝利用电化学原理，借助外加高压脉冲电压发生电化学反应，将电能转化为化学能，使废水中的有机或无机污染物发生氧化还原反应，进而凝聚、浮除，将污染物从水中分离。高压脉冲电凝反应生成的 Fe<sup>2+</sup> 作为催化剂与后续加入的双氧水形成芬顿试剂，生成氧化能力极强的 [·OH] 基团，将有机物氧化使其进一步分解。高压脉冲电凝反应的反应过程如下：

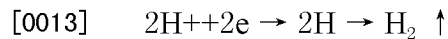
#### 1、电化学氧化



阳极产生的新生态 (O) 具有很强的氧化能力，可以氧化水中的有机或无机化合物，去除水中的 COD。

#### [0012] 2、电化学还原

阴极上发生还原反应，产生氢气。



此种新生态 (H) 具有很强的还原能力，对于许多以氧化态成分为主的色素染料可将其还原为无色物质，而将废水中的色度去除。

#### [0014] 3、电凝聚

金属极板在阳极上溶解出 Fe<sup>2+</sup> 与氧气反应生成 Fe<sup>3+</sup>，产生 Fe(OH)<sub>3</sub> 沉淀。



上述反应产生的 Fe(OH)<sub>3</sub> 活性很强，能与水中有机和无机杂质凝聚产生胶体，以去除废水中的悬浮物，比铝盐、铁盐等混凝剂对废水中的悬浮物以及难于沉淀的细微离子等去除效果更好。

#### [0016] 4、电气浮

在电凝过程中，阳极与阴极表面不断产生氧气和氢气，并以微小气泡逸出，可以粘附于废水中的絮状物及油类物，令其密度变小而浮至水面，产生气浮作用。它比传统气浮法用释放器溶气产生的气泡微小，效果更强。

[0017] 以下实施例待处理的有机废水为制药废水，其中以有机残质为主，主要包括乙酸乙酯、二氯甲烷、甲醇、丙酮溶媒，另有头孢类原料中未反应的中间体如 7-ACA。废水 COD<sub>Cr</sub> 为 6521mg/l，BOD<sub>5</sub> 为 848 mg/l，BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub> 为 0.13，pH：5.2，电导率：5316 μs/cm，含有抑制微生物生长的有毒物质，属高浓度生物难降解有机废水。

[0018] 下面结合具体的实施例对本发明做进一步详细的说明：

#### 实施例 1

本例中，通过如下步骤来对废水进行处理：

(1)、高压脉冲电凝反应：调节废水 pH 至 3.2，在极板间距为 20mm，电流强度为 10A，电解时间为 45min 的条件下，进行高压脉冲电凝反应，阴阳极板采用市售的 3mm 厚度 Q235 碳素结构钢板。高压脉冲电凝采用 380V 交流电输入，经整流后转变为直流电，然后利用脉冲发生器，形成 330V 脉冲电压。在高压脉冲电凝反应中，铁受到腐蚀变成二价的铁离子进入废水中，部分二价的铁离子被氧化形成三价的铁离子，由于铁离

子有混凝作用，铁离子与废水中带微弱负电荷的微粒异性相吸，形成比较稳定的絮凝物（也叫铁泥），通过高压脉冲电凝设备的排泥斗及时排出，废水中的其余由于铁板腐蚀产生的二价的铁离子输出，进入到下一步工序进行芬顿反应。另外，可定期将阴阳极板互换，以延缓极板钝化和降低了能耗。另，在高压脉冲电凝设备设置刮板，以及时将阴、阳极不断产生氢气和氧气而发生气浮作用形成的浮渣去除。阳极产生的新生态（O）具有高化学活性，可以氧化分解废水中的一部分有机物，阴极上发生还原反应产生的新生态（H）具有很强的还原能力，对于许多以氧化态成分为主的色素染料可将其还原为无色物质，而将废水中色度去除。经过该步骤之后，废水中的 COD<sub>Cr</sub> 去除率可达 16.8%~18.1%，BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub> 为 0.31 左右。本过程可用 PLC 自动控制，操作管理简便，运行稳定可靠。

[0019] （2）芬顿反应：从高压脉冲电凝中输出的废水中含有的 OH<sup>-</sup>使得废水的 pH 值会上升，并且含有的 Fe<sup>2+</sup> 的浓度为高于 220 mg/l，满足芬顿反应中对 Fe<sup>2+</sup> 的需求。在搅拌机以 86 r/min 的转速进行空气搅拌，反应时间为 60 min、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投量为 4 ml/l 时，进行芬顿反应，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在 Fe<sup>2+</sup> 的催化作用下生成具有高反应活性的羟基自由基（·OH），·OH 可与废水中大多数有机物作用使其降解，常温下通过该芬顿反应对废水中 COD 的去除率可达 19.0%~20.1%，BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub> 提高至 0.37 左右；同时，Fe<sup>2+</sup> 被氧化成 Fe<sup>3+</sup> 产生混凝沉淀，吸附去除废水中的悬浮物。芬顿反应不仅对难降解的有机物处理效果好，而且该反应可以直接利用高压脉冲电凝反应得到的 Fe<sup>2+</sup>，从而降低生产成本。

[0020] （3）混凝沉淀反应：向芬顿反应后的废水中加入 NaOH，调整 pH 值到 8.5~9，搅拌机以 86 r/min 的转速搅拌，混凝反应 30min，生成胶体絮凝剂 Fe(OH)<sub>3</sub>，然后加入混凝剂（0.1wt% 的聚丙烯酰胺溶液），投加量为 5mg/l，搅拌机以 16 r/min 的转速搅拌，絮凝反应 30min，Fe(OH)<sub>3</sub> 可以有效地吸附、凝聚水中的污染物，最后废水进入斜管沉淀池进行沉淀，固液容易分离，并且在水体中不会引入新的污染物，混凝沉淀过程 COD<sub>Cr</sub> 去除率可达 11.0%~12.1%。对本例中高浓度的制药废水而言，得到的上清液可进入后续的生物处理系统，进一步处理后达标排放。

[0021] 实施例 2~6

实施例 2~6 的废水处理方法与实施例 1 基本相同，区别仅在于高压脉冲电凝反应前废水的 pH 略有不同。

[0022] 对经过实施例 1~6 方法处理后的出水 COD<sub>Cr</sub> 进行了测定，结果见表 1。

[0023] 表 1 制药废水经实施例 1~6 处理后 COD<sub>Cr</sub> 的去除效果

实施例	高压脉冲电凝反应前废水的 pH	进水 COD <sub>Cr</sub>	出水 COD <sub>Cr</sub>	去除率 %
1	3.2	6521	4141	36.5
2	3.4	6521	4022	38.3
3	3.5	6521	3985	38.9
4	3.0	6521	3965	39.2
5	3.7	6521	4115	36.9
6	3.9	6521	4002	38.6

从表 1 可见，化工合成制药过程产生的废水呈酸性，且电导率较高，毒性大、难以生物降解，该废水经调整 pH 值到适宜的范围后，通过高压脉冲电凝+芬顿氧化+混凝沉淀工艺，COD<sub>Cr</sub> 去除率达到 36.5%~39.2%，为后续生化处理工艺的达标排放奠定了基础；此外，本发明方法设备占地面积小、建设投资少、运行费用低、废水生化性明显提

高，具有较好的实际应用价值，可广泛应用于化工、制药等各类高浓度难降解有机废水的预处理，处理后的废水可显著提高难生物降解废水的可生化性。

上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点，其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施，并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰，都应涵盖在本发明的保护范围之内。