

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C02F 1/461 (2006.01)

C02F 1/70 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510029765.9

[45] 授权公告日 2008年7月16日

[11] 授权公告号 CN 100402441C

[22] 申请日 2005.9.19

[21] 申请号 200510029765.9

[73] 专利权人 上海城市污染控制工程研究中心

地址 200092 上海市杨浦区密云路588号

共同专利权人 上海中耀环保实业有限公司

[72] 发明人 马鲁铭 刘霞 高廷耀 吴德礼

[56] 参考文献

CN1382649A 2002.12.4

JP2001321772A 2001.11.20

EP0595178A 1994.5.4

CN1569656A 2005.1.26

催化铁内电解法处理难降解有机废水. 徐文英等. 上海环境科学, 第22卷第6期. 2003

审查员 郭彦

[74] 专利代理机构 上海光华专利事务所

代理人 余明伟

权利要求书1页 说明书6页

[54] 发明名称

一种催化铁内电解污水处理方法及其使用的填料

[57] 摘要

本发明属于催化铁内电解污水处理方法技术领域。本发明所述的催化铁内电解污水处理方法所使用的填料,其组成为铁刨花、铜刨花和沸石,依次重量比为:1:(0~1):(0~0.2),其中铁刨花的含碳量>0.05%,堆积密度介于10~1000kg/m³之间;铜刨花的纯度≥98%;沸石K⁺交换量≥10mg/g或NH₄⁺交换量≥100mmol/100g,颗粒粒径≥50μm。本发明所述的催化铁内电解污水处理方法,包括如下步骤:将上述填料直接投入反应池或装入填料装置后投入水中;将反应后得到的清水排出。本发明中提出的填料性能要求和逐层混合的方式确保了催化铁内电解法的处理效果,同时促进了催化铁内电解法在工程实施中的进一步推广。

- 1、一种催化铁内电解污水处理方法所使用的填料，其组成为铁刨花、铜刨花和沸石，依次重量比为：1：(0.1~1)：(0.05~0.2)，其中铁刨花的含碳量 $>0.05\%$ ，堆积密度介于 $10-1000\text{ kg/m}^3$ 之间；铜刨花的纯度 $\geq 98\%$ ；沸石 K^+ 交换量 $\geq 10\text{mg/g}$ 或 NH_4^+ 交换量 $\geq 100\text{mmol}/100\text{g}$ ，颗粒粒径 $\geq 50\text{ }\mu\text{m}$ 。
- 2、如权利要求1所述的催化铁内电解污水处理方法所使用的填料，其特征在于，铁刨花、铜刨花和沸石的重量比为：1：(0.1~0.6)：(0.05~0.2)。
- 3、一种催化铁内电解污水处理方法，包括如下步骤：
 - a、将权利要求1或2所述的填料直接投入反应池或装入填料装置后投入水中；
 - b、将反应后得到的清水排出。
- 4、如权利要求3所述的催化铁内电解污水处理方法，其特征在于，还包括内回流步骤，内回流比为 $100\%-800\%$ 。
- 5、如权利要求3所述的催化铁内电解污水处理方法，其特征在于，采用上向流的形式。
- 6、如权利要求3所述的催化铁内电解污水处理方法，其特征在于，步骤a在投加填料时，填料要混合均匀。
- 7、如权利要求6所述的催化铁内电解污水处理方法，其特征在于，步骤a在投加填料时，首先根据填料的重量将所有填料均匀分成数份；然后依次将每一份铁刨花、铜刨花和沸石投入反应池或填料装置，每投加完毕一组份的填料并将其压实后，再进行下一组份的投加，直至填料全部投加完毕。

一种催化铁内电解污水处理方法及其使用的填料

技术领域

本发明属于催化铁内电解污水处理方法技术领域。

背景技术

近年来，随着印染、染料、化工、制药等工业的迅速发展，这些工业废水对水体的污染也日益增大。比如染料废水中常含有毒性大的带有磺酸基、硝基、氨基等的芳香衍生物，同时还含有酸、碱、无机盐等；化工行业的工业废水，如焦化废水、有机化工废水等，都含有难降解的有机污染物，如苯甲酸、苯酚、醛类、苯胺、硝基苯、苯类、氯代有机物等。此类工业废水的 COD 高，色度大，且多数废水生物降解性差，甚至完全不能被微生物降解，与一般废水相比，治理难度更大。

对此类工业废水的处理，国内外常用的处理方法包括物理化学法和生物法。物理化学法主要有絮凝沉降法、吸附法、化学氧化法、湿式空气氧化法、离子交换法、超滤膜过滤法、光催化和电解技术等。物理化学法存在处理费用高、产生二次污染的问题。相比之下，生物法仍是经济有效的处理方法，但此类工业废水中的有机污染物和重金属对生化处理产生严重的抑制，不预处理很难进行生物处理。因此有效的预处理方法，特别是能够同时去除抑制性有机物和重金属，提高难降解有机物可生化性的预处理方法，是解决此类工业废水的关键。

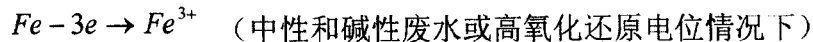
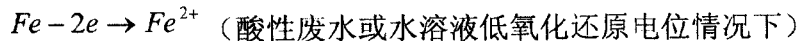
现有技术，铁炭内电解工艺是一种较为可行的处理酸性难降解工业废水的水处理技术，该预处理工艺是通过将廉价单质铁氧化还原有机物，一些难生化，含有苯环、双键、强氧化基团、偶氮键的物质容易被还原，但铁炭还原法存在以下局限：

- ① 铁的消耗量大，产生大量的污泥，使用一段时间后铁屑易于板结，从而降低了处理效果；
- ② 仅仅适用于 pH 低的废水；
- ③ 铁炭混合不易均匀，大大降低处理效果，活性炭容易流失。
- ④ 铁炭工艺在处理过程中大量曝气，严重影响了单质铁对有机物的还原效果。

催化铁内电解法是一种新型处理难降解工业废水的工艺，在中国专利 ZL02111901.5 中有报道，其工作原理如下：

该方法利用原电池原理，通过催化反应还原难降解有机物：

阳极：



阴极: 难降解有机物 + ne \rightarrow 易降解有机物

反应中, 惰性电极阴极使用铜, 同时不需要充氧, 避免单质铁被分子氧的氧化, 耗铁量大减小, 可作为电子受体的有机物比例大大增加, 能使更多种类的有机污染物得到还原, 提高了还原效果。在氧化—还原反应进行的同时, 生成的亚铁离子发生混凝作用, 混凝去除部分有机物。

催化铁内电解法本质上是一种还原方法。该方法利用单质铁还原难生物降解的含有硝基、亚硝基、偶氮基的化合物及一些卤代、碳双键等有机化合物, 可大大提高它们的生物降解性; 还原后生成的亚铁、三价铁还有很好的混凝作用; 废水经此方法处理后铁离子浓度增大, pH 值升高, 可化学沉淀废水中的磷酸根, 因此, 还有较好的除磷效果。

但中国专利 ZL 02111901.5 介绍的催化铁内电解法在工艺实施方面存在困难:

- ① 该方法中主要填料铁、铜、沸石的性能要求不明确, 从而影响了处理效果;
- ② 该方法实施当中, 需要进行 pH 的调节, 不仅操作复杂, 而且大规模的工程应用中难以实施;
- ③ 该方法中主要填料铁、铜、沸石的混合方法在工程应用中实施难度较大, 若采用专利中国专利 ZL 02111901.5 中的制作铜框的方法, 不仅造价昂贵, 而且铁、铜填料也难以混合均匀。

发明内容

本发明的目的在于提供一种新型催化铁内电解污水处理方法。

本发明的另一个目的在于提供这种催化铁内电解污水处理方法所使用的填料。

本发明所述的催化铁内电解污水处理方法所使用的填料, 其组成为铁刨花、铜刨花和沸石, 依次重量比为: 1: (0~1): (0~0.2), 其中铁刨花的含碳量 > 0.05%, 堆积密度介于 10—1000 kg/m³ 之间; 铜刨花的纯度 \geq 98%; 沸石 K⁺ 交换量 \geq 10mg/g 或 NH₄⁺ 交换量 \geq 100mmol/100g, 颗粒粒径 \geq 50 μ m。

本发明所述的催化铁内电解污水处理方法所使用的填料, 其中铁刨花、铜刨花和沸石的重量比优选为: 1: (0.1~0.6): (0.05~0.1)。

本发明所述的催化铁内电解污水处理方法, 包括如下步骤:

- a、将上述填料直接投入反应池或装入填料装置后投入水中;

b、将反应后得到的清水排出。

本发明所述的催化铁内电解污水处理方法，为了加快反应速率，确保废水和填料充分接触，还可设置内回流，内回流比一般为 100%-800%。

本发明所述的催化铁内电解污水处理方法，可采用平流或上向流的形式，但最好采用上向流的形式，便于配水均匀下部形成污泥床，池内可形成酸化污泥，对有机物具有水解和捕捉双重作用。

本发明所述的催化铁内电解污水处理方法，其中步骤 a 在混合填料时，最好混合均匀。方法之一是：首先根据填料的重量将所有填料均匀分成数份；然后依次将每一份铁刨花、铜刨花和沸石投入反应池或填料装置，每投加完毕一组份的填料并将其压实后，再进行下一组份的投加，直至填料全部投加完毕。

本发明所述的催化铁内电解污水处理方法所使用的填料，各组份的作用如下：

铁刨花是此方法中消耗材料，在原电池反应体系中，铁为阳极，是体系中电子的来源。铜刨花在工艺中是不消耗的，可以重复利用，铜刨花不仅作为体系中原电池的阴极，而且有助于多种有机物在氧化还原体系中得到还原。沸石作为辅助填料，主要目的是改善催化还原条件，同时还起到去除废水中的重金属离子和氨氮，保护电极材料的作用。

本发明中铁填料、铜填料均选择刨花形态，根据催化铁内电解工艺的原理，作为原电池阴、阳两级的填料材料必须能够充分均匀接触，刨花形态是铁、铜填料的最佳形态选择，不仅比表面积大，而且铁刨花和铜刨花能够很好的缠绕在一起，同时铁刨花、铜刨花的自然形态形成了很好的空隙率，水力损失小，污水、铁刨花、铜刨花能够充分接触，加快了氧化还原反应中电子的传递效率，从而缩短了反应时间。在运行当中，铁刨花会不断地被消耗，由于铜刨花和沸石作为填料层的支撑骨架，与铁刨花均匀分布，因此，填料层不会发生板结。

此发明方法与铁炭法有本质的不同。首先，惰性电极铜刨花和催化材料沸石大大提高了铁刨花的还原能力，难降解有机物得到较充分地还原；而且由于不曝气，铁离子仅还原有机污染物质，铁刨花的消耗量大大降低，不足铁炭法的十分之一；其次，适用 pH 值范围广，从酸性到弱碱性（pH 小于 9.5）都有良好的处理效果；此外，操作简便，没有跑碳的问题，富余的铁离子对除磷和提高活性污泥的沉降性能都大有好处，这些都是铁炭法所不具备的。

本发明与传统的铁炭法的比较表：

特 征	本 发 明	铁 炭 法
适用废水的 pH 值	pH<9.5	pH<4.0
混合均匀程度	易混合均匀	不易混合均匀
板结程度	不会板结	易板结
曝气条件	不需要曝气	需要曝气

另外，本发明与现有的催化铁内电解污水处理方法、填料相比，具有如下特点：

- 1、明确提出了主要填料铁、铜、沸石的物理和化学性能以及最佳的形态要求。
- 2、由于工业废水的 pH 一般都小于 9.5，因此，本发明在实施中，不需要进行 pH 的调节。
- 3、本发明提出了一种在工程实施中切实可行的填料混合方法。

综上，本发明的有益效果：

1、本发明明确提出了铁填料和铜填料的物理性能要求作为选购填料的标准，同时提出了沸石的化学及物理性能要求作为改性工序的控制标准和选购的标准；本发明中提出的填料性能要求确保了催化铁内电解法的处理效果，同时促进了催化铁内电解法在工程实施中的进一步推广。

2、本发明中明确了铁填料和铜填料的形态为刨花形态，铁刨花和铜刨花不仅有利于铁、铜点与点、面与面的充分接触，有利于氧化还原反应的充分进行；而且，铁刨花和铜刨花为市场上极易选购的金属加工中产生的边角（废）料，可以直接从市场中获得，不需要再进行加工，价格低廉；同时，铁刨花和铜刨花均匀混合后形成的孔隙率有利于废水和填料的充分接触，确保水流畅通，在工程实施中极大地提高了处理效果。

3、本发明中铁刨花、铜刨花可以采用逐层混合的方式，不仅混合均匀，而且操作简单可行，确保了水处理的效果。

4、本发明在实施中，不需要 pH 的调节，极大地简化了操作工序，促进了本发明的工程化推广。

具体实施方式

实施例 1

采用本发明处理某地的印染废水 5000 吨/天，填料层的主要设计参数及数量如下：水力停留时间为 2.0 小时，内回流比为 500%，水的深度为 2.5 米，填料层的设计参数：填料层选用铁刨花、铜刨花、沸石，铁刨花、铜刨花、沸石的配比为：1：0.1：0.2，铁刨花的堆积密

度 100 kg/m³, 含碳量) 0.2%; 铜刨花的纯度) 98%; 沸石的粒径 10mm—50mm, K⁺交换量 >20mg/g。铁刨花的重量为 41.7 吨, 铜刨花的重量为 4.2 吨, 沸石的重量为 8.4 吨。

实施例 2

采用本发明处理某地的染料废水 3000 吨/天, 填料层的主要设计参数及数量如下: 水力停留时间为 1.5 小时, 内回流比为 500%, 水的深度为 2.5 米, 填料层选用铁刨花、铜刨花、沸石, 铁刨花、铜刨花、沸石的配比为: 1: 0.6: 0.03。铁刨花的堆积密度 500 kg/m³, 含碳量) 0.2%; 铜刨花的纯度) 98%; 沸石的粒径 50mm—100mm, K⁺交换量 >10mg/g。铁刨花的重量为 93.7 吨, 铜刨花的重量为 56.3 吨, 沸石的重量为 2.8 吨。

实施例 3

采用本发明处理某地的化工废水 2000 吨/天, 填料层的主要设计参数及数量如下: 水力停留时间为 2.0 小时, 内回流比为 200%, 水的深度为 2.5 米。填料中铁刨花、铜刨花、沸石的重量组配为 1: 1: 0.05, 铁刨花的堆积密度为 200 kg/m³, 含碳量) 0.3%; 铜刨花的纯度) 98%; 沸石粒径大于 10cm, K⁺交换量 >20mg/g。铁刨花的重量为: 33.3 吨, 铜刨花重量为: 33.3 吨, 沸石的重量为: 1.7 吨。

实施例 4

采用本发明处理某地的化工废水 6000 吨/天, 填料层的主要设计参数及数量如下: 水力停留时间为 2.5 小时, 内回流比为 500%, 水的深度为 2.5 米。填料中铁刨花、铜刨花、沸石的重量组配为 1: 0.3: 0.2, 铁刨花的堆积密度为 300 kg/m³。铁刨花的堆积密度为 200 kg/m³, 含碳量) 0.15%; 铜刨花的纯度) 98%; 沸石粒径大于 10cm, K⁺交换量 >30mg/g。铁刨花的重量为: 187.5 吨, 铜刨花重量为: 56.3 吨, 沸石的重量为: 37.5 吨。

实施例 5

采用本处理装置处理某地的印染废水 5000 吨/天, 填料层的主要设计参数及数量如下: 水力停留时间为 2.0 小时, 内回流比为 500%, 水的深度为 2.5 米, 填料仅选用铁刨花, 铁刨花的堆积密度 500 kg/m³, 含碳量) 0.1%。铁刨花的重量为 208.0 吨。

实施例 6

采用本处理装置处理某地的印染废水 2000 吨/天, 填料层的主要设计参数及数量如下: 水力停留时间为 2.0 小时, 内回流比为 200%, 水的深度为 2.5 米。填料中铁刨花、铜刨花、沸石的重量组配为 1: 1: 0.1, 铁刨花的堆积密度为 100 kg/m³, 含碳量) 0.3%; 铜刨花的纯度) 98%; 沸石粒径大于 10cm, K⁺交换量 10mg/g。铁刨花的重量为: 16.8 吨, 铜刨

花重量为：16.8 吨，沸石的重量为：1.68 吨。

各实施例运行的进出水水质见表一。

表一

进出水水质	COD _{Cr} 平均值/mg/L		去除率 %	BOD ₅ 平均值/mg/L		去除率 %	色度平均值 /mg/L		去除率 %	硝基苯平均值/mg/L		去除率 %
	进水	出水		进水	出水		进水	出水		进水	出水	
实施例 1	800	450	43	150	120	20	250	80	68	7.0	2.0	70
实施例 2	1400	650	54	300	220	27	350	100	71	7.0	2.0	70
实施例 3	1500	550	63	250	200	20	200	80	60	7.0	2.0	70
实施例 4	1800	600	67	350	250	28	280	100	64	-	-	-
实施例 5	400	300	25	200	150	25	250	80	68	7.0	2.0	70
实施例 6	500	350	30	250	180	28	200	100	50	7.0	2.0	70

由表一可见，使用本发明处理印染、染料、化工等各种工业废水，均能取得很好的预处理效果。废水的 COD_{Cr} 值能去除 50%左右，而且经过本发明的预处理，废水的可生化性大大提高，有利于提高后续生化处理的处理效果；同时，废水的色度去除率均在 60%以上，难生化降解的有机物质如硝基苯的去除率均在 70%以上。停留时间短，为 2 小时左右。由此可见，本发明可作为色度高、难生化降解的工业废水的生化处理的优选预处理工艺，处理时间短、处理效果好。