



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102923891 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 06

(21) 申请号 201210452083. 9

(22) 申请日 2012. 11. 12

(73) 专利权人 清远市灵捷制造化工有限公司

地址 511517 广东省清远市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 9/06 (2006. 01)

C02F 9/14 (2006. 01)

审查员 王芳

权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种用于废水处理的微电解组合工艺

(57) 摘要

本发明涉及一种用于废水处理的微电解组合工艺,该微电解组合工艺包括:在 pH 为 3~5 的酸性条件下在酸性微电解反应池中对废水进行酸性微电解处理、以及在 pH 为 8~12 碱性条件下在碱性微电解反应池中对废水进行碱性微电解处理;其中,酸性微电解反应池中装有酸性微电极,该酸性微电极为铁碳微电极;碱性微电解反应池中装有碱性微电极,该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。本发明采用酸性微电解处理与碱性微电解处理相结合的工艺对工业废水进行处理,实现了单一的酸性微电解处理或碱性微电解处理所无法达到的处理效果。

1. 一种用于废水处理的微电解组合工艺,该微电解组合工艺包括:在 pH 为 3~5 的酸性条件下在酸性微电解反应池中对废水进行酸性微电解处理、以及在 pH 为 8~12 碱性条件下在碱性微电解反应池中对废水进行碱性微电解处理;

其中,所述的酸性微电解反应池中装有酸性微电极,该酸性微电极为铁碳微电极;所述的碱性微电解反应池中装有碱性微电极,该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;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;所述二氧化锰的粒径为 20~120 目,所述锌粉的粒径为 20~160 目。

2. 如权利要求 1 所述的微电解组合工艺,其中,所述碱性微电极的多孔性载体为陶粒。

3. 如权利要求 2 所述的微电解组合工艺,其中,所述二氧化锰的粒径为 60~100 目,所述锌粉的粒径为 60~120 目,所述陶粒的粒径为 2-10mm;而且按重量份计,锌粉、二氧化锰和陶粒的比例为 0.5~1.5:0.5~1.5:0.2~1.0。

4. 如权利要求 3 所述的微电解组合工艺,其中,按重量份计,锌粉、二氧化锰和陶粒的比例为 1.0~1.5:1.0~1.5:0.2~1.0。

5. 如权利要求 1-4 之一所述的微电解组合工艺,其中,在将废水引入酸性微电解反应池或碱性微电解反应池之前还包括如下的处理步骤:将废水进行均质化处理。

6. 如权利要求 1-4 之一所述的微电解组合工艺,其中,所述的微电解组合工艺包括如下的步骤:

(1) 将废水进行均质化处理;

(2) 将经步骤(1)中完成均质化处理后的废水引入调节池并调节其 pH 值为 3-5;

(3) 将步骤(2)中调节 pH 后的废水引入酸性微电解反应池进行酸性微电解处理;

(4) 将步骤(3)中完成酸性微电解处理后的废水引入絮凝沉淀池,调节其 pH 值为 8-12;

(5) 将步骤(4)中完成絮凝沉淀后的废水上清液引入碱性微电解反应池进行碱性微电解处理。

7. 如权利要求 6 所述的微电解组合工艺,其中,所述的微电解组合工艺还包括如下的步骤:

(6) 将步骤(5)中完成碱性微电解处理后的废水引入絮凝沉淀池,调节其 pH 值为 8-9,并加入絮凝剂进行沉淀。

8. 如权利要求 1-4 之一所述的微电解组合工艺,其中,所述的微电解组合工艺包括如下的步骤:

(1) 将废水进行均质化处理;

(2) 将经步骤(1)中完成均质化处理后的废水引入调节池并调节其 pH 值为 8-12;

(3) 将步骤(2)中调节 pH 后的废水引入碱性微电解反应池进行碱性微电解处理;

(4) 将步骤(3)中完成碱性微电解处理后的废水调节其 pH 值为 3-5,并引入酸性微电解反应池进行酸性微电解处理;

(5) 将步骤(5)中完成酸性微电解处理后的废水引入絮凝沉淀池,调节其 pH 值为 8-9。

9. 如权利要求 8 所述的微电解组合工艺,其中,所述的微电解组合工艺在步骤(4)之前还包括如下的步骤:

将步骤(3)中完成碱性微电解处理后的废水引入絮凝沉淀池,加入絮凝剂进行絮凝沉

淀。

10. 如权利要求 6 所述的微电解组合工艺,其中,在将完成酸性微电解处理后的废水引入絮凝沉淀池、调节其 pH 值后,还进一步加入了絮凝剂。

11. 如权利要求 8 所述的微电解组合工艺,其中,在将完成酸性微电解处理后的废水引入絮凝沉淀池、调节其 pH 值后,还进一步加入了絮凝剂。

12. 如权利要求 6 所述的微电解组合工艺,其进一步包括将经过酸性微电解处理和碱性微电解处理后的废水引入生化处理系统进行生化处理的步骤。

13. 如权利要求 8 所述的微电解组合工艺,其进一步包括将经过酸性微电解处理和碱性微电解处理后的废水引入生化处理系统进行生化处理的步骤。

## 一种用于废水处理的微电解组合工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于废水处理的微电解组合工艺,特别是指分别在 PH=3 ~ 5 的酸性条件下运行和在 PH=8 ~ 12 碱性条件下运行的微电解处理方法的组合应用。

### 技术背景

[0002] 成分较简单、生物降解性略好、浓度较低的废水可通过传统的工艺得到处理,而浓度高、难以生物降解的废水治理在技术和经济上困难很大,例如医药、印染、石油化工等废水都含有毒性和稳定性强的污染物,采用常规的物理、化学和生物方法处理这类含有有害物质和难于生物降解的有机污染物的工业废水,成本高,效率低,吨水处理费用高(如采用焚烧法处理硝基苯废水)。高昂的处理费用以及没有合适的处理方法使得大量难降解有机废水得不到有效处理而排放,造成严重的环境污染。而长期不充分正视和重视环境问题,将严重制约人类的可持续发展。

[0003] 以铁碳微电极在酸性条件下处理废水,除可直接降低废水中 COD 外,还能削弱乃至消除废水中影响微生物活性的有毒物质,使不可生化处理的废水转变成可生化处理废水,使难生化处理废水变成易生化处理,成为生化处理废水前预处理的重要手段。中国专利 ZL 200910038783.1(本申请的发明人)和 ZL 201110050540.7(本申请的发明人)分别公开了一种新型的微电极和微电解反应器,其以独特组份和结构实现了在酸性条件下微电解处理工业废水的工业化应用,在若干企业治理工程中取得良好效果。

[0004] 但是,对于某些高浓度大分子有机污染废水、高盐分高氨氮废水、含难降解苯环的有机废水、以及成份复杂的园区综合废水,现今已公开的采用单一酸性微电解预处理或其它的处理仍难于达到满意的效果。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种组合的处理方式,以克服单一处理工艺的缺陷。

[0006] 为了实现本发明的目的,本申请的发明人经大量研究发现,采用酸性条件下微电解与碱性条件下微电解相组合的处理方式,可显著提高处理效果与处理效率。

[0007] 因此,本发明提供了一种用于废水处理的微电解组合工艺,该微电解组合工艺包括:在 pH 为 3 ~ 5 的酸性条件下在酸性微电解反应池中对废水进行酸性微电解处理、以及在 pH 为 8 ~ 12 碱性条件下在碱性微电解反应池中对废水进行碱性微电解处理;其中,酸性微电解反应池中装有酸性微电极,该酸性微电极为铁碳微电极;碱性微电解反应池中装有碱性微电极,该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。

[0008] 在本发明的微电解组合工艺中,上述的酸性微电极和碱性微电极可以分别盛装由滤布制成、且其上均布有 50 ~ 300 目的孔以保证透气透水性的耐蚀网袋中。其中,袋装的酸性微电极和袋装的碱性微电极分别置于酸性微电解反应池下部所设的支撑隔栅上和碱性微电解反应池下部所设的支撑隔栅上。这样的结构可以防止微电极的沉积,从而提高微电解反应的效率和微电极材料的使用寿命,而且利于微电极材料的更换。

[0009] 优选地,在本发明的微电解组合工艺中,所采用的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。进一步优选地,所采用的二氧化锰的粒径为 20~120 目、优选为 60~100 目,所采用的锌粉的粒径为 20~160 目、优选为 60~120 目,所采用的陶粒的粒径为 2-10mm;而且按重量份计,锌粉、二氧化锰和陶粒的比例为 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。

[0010] 本发明中,碱性微电极优选采用陶粒作为多孔性载体,是因为陶粒具有质轻、耐酸、耐碱等特点,而且方便易得、成本低廉,特别是陶粒优良的耐碱能力,使其尤其适合作为处理碱性废水之碱性微电极的载体。所使用的陶粒没有特别限制,市场上一般的商用陶粒均可作为本发明中碱性微电极的载体,但一般选择比重低于水的陶粒,以便在处理废水时,其能够产生向上的托举力,防止阳极材料和阴极材料过于沉积在微电解反应池的底部,而且这种向上的托举力有助于提高微电解处理的效率。

[0011] 优选地,在本发明的微电解组合工艺中,在将废水引入酸性微电解反应池或碱性微电解反应池之前还包括如下的处理步骤:将废水进行均质化处理。由于工业生产中不同时期产生的废水的成分可能波动较大,所以均质化的处理步骤对于工业处理废水是十分重要的,因为废水成分波动较大将对微电极产生较大的影响,从而影响其对毒性物质(对硝化菌和反硝化菌有抑制作用的物质)的处理,进而影响到后续生化处理系统的处理效果,从而可能导致废水处理不达标。

[0012] 在本发明的微电解组合工艺中,还可以进一步包括后续的生化处理的步骤。后续的生化处理系统可以为现有生化处理技术中任何适当的一种,通常为厌氧好氧法。例如,生化处理系统可以为 SBR 反应池(序列间歇式活性污泥法反应池)。

[0013] 作为本发明微电解组合工艺的一种具体实施方式,本发明的微电解组合工艺可以包括如下的步骤:

[0014] (1) 将废水进行均质化处理;

[0015] (2) 将经步骤(1)中完成均质化处理后的废水引入调节池并调节其 pH 值为 3-5;

[0016] (3) 将步骤(2)中调节 pH 后的废水引入酸性微电解反应池进行酸性微电解处理;

[0017] (4) 将步骤(3)中完成酸性微电解处理后的废水引入絮凝沉淀池,调节其 pH 值为 8-12;

[0018] (5) 将步骤(4)中完成絮凝沉淀后的废水上清液引入碱性微电解反应池进行碱性微电解处理。

[0019] 为了增强碱性微电解处理后废水的絮凝效果,上述的微电解组合工艺还可以包括如下的步骤:

[0020] (6) 将步骤(5)中完成碱性微电解处理后的废水引入絮凝沉淀池,调节其 pH 值为 8-9,并加入絮凝剂进行沉淀。

[0021] 这种具体实施方式的工艺流程特别适用于酸性或中性废水的组合处理。

[0022] 作为本发明微电解组合工艺的另一种具体实施方式,本发明的微电解组合工艺则可以包括如下的步骤:

[0023] (1) 将废水进行均质化处理;

[0024] (2) 将经步骤(1)中完成均质化处理后的废水引入调节池并调节其 pH 值为 8-12;

[0025] (3) 将步骤(2)中调节 pH 后的废水引入碱性微电解反应池进行碱性微电解处理;

[0026] (4) 将步骤(3)中完成碱性微电解处理后的废水调节其 pH 值为 3-5,并引入酸性微电解反应池进行酸性微电解处理;

[0027] (5) 将步骤(4)中完成酸性微电解处理后的废水引入絮凝沉淀池,调节其 pH 值为 8-9。

[0028] 上述的微电解组合工艺在步骤(4)之前还可以包括如下的步骤:

[0029] 将步骤(3)中完成碱性微电解处理后的废水引入絮凝沉淀池,加入絮凝剂进行絮凝沉淀,然后将絮凝沉淀池的上清液调节其 pH 值为 3-5,并引入酸性微电解反应池进行酸性微电解处理。

[0030] 而这种具体实施方式工艺流程则特别适用于碱性或中性废水的组合处理。

[0031] 另外,在本发明的微电解组合工艺中,为了增强酸性微电解处理后废水的絮凝效果,可在酸性微电解处理后的废水引入絮凝沉淀池、调节其 pH 值后,进一步加入絮凝剂。

[0032] 对于轻污染的废水,例如轻污染的生活废水,经本发明的微电解组合工艺处理后可得到直接排放的标准,但处理时间比普通生化处理系统明显缩短;对于重污染的废水,可以采用本发明的微电解组合工艺与生化处理系统进行联合处理,以实现废水的达标排放,因为本发明的微电解组合工艺能使难于降解的污染物质发生微电解反应。

[0033] 本发明中,在生化处理系统如 SBR 反应池处理之后,本发明的微电解组合工艺还可以包括如下的处理步骤:将从生化处理系统排出的废水引入氧化池进行接触氧化。其中,可以在氧化池中和 SBR 反应池中均添加淀粉作为碳源,以保证生化处理的顺利、平稳进行。

[0034] 在制备本发明的微电极时,可以采用各种已知的微粒负载方法,将粉状的阳极材料和粉状的阴极材料负载于多孔性的载体上。其中,最简单的方法是将粉状的阳极材料、粉状的阴极材料和多孔性的载体在 25℃~100℃条件下于混料机内混合 10~60 分钟。

[0035] 本发明采用酸性微电解处理与碱性微电解处理相结合的工艺对工业废水进行处理,实现了单一的酸性微电解处理或碱性微电解处理所无法达到的处理效果。

[0036] 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

[0037] 图 1 是本发明微电解组合工艺一具体实施方式的工艺流程图;

[0038] 图 2 是本发明微电解组合工艺另一具体实施方式的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0039] 在本发明具体实施方式中,用于处理碱性微电解反应池的碱性微电极是如此制备的:分别取粒度为 60 目、80 目、100 目的市售二氧化锰(二氧化锰的含量 $\geq 20\%$ );粒度为 60 目、80 目、120 目的市售锌粉(锌含量 $\geq 60\%$ );和粒径为 3mm、8mm 的市售陶粒。将以上三种物质分别按照重量份 0.5:0.5:0.2、1:1:0.5 和 1.5:1.5:1.0 的比例,在 25℃~100℃条件下于混料机内混合 10~60 分钟,得到本发明所使用的碱性微电极。

[0040] 如图 1 所示的工艺流程,其主要适用于酸性或中性废水(也可用于碱性废水):

将废水中颗粒及悬浮物经格栅或滤网滤除后的均质化废水,在调节池中用  $H_2SO_4$  调节  $PH = 3 \sim 5$ , 进入酸性微电解反应器 <1>, 该酸性微电解反应器的结构可以为中国专利 ZL 201110050540.7 所公开的结构, 其内置酸性条件下使用的酸性微电极, 如中国专利号 ZL 20091003893.1 所公开的铁碳微电极; 经酸性微电解反应 30 ~ 240 分钟后排入絮凝沉淀池 <1> 中, 加入石灰水调节  $PH = 8 \sim 12$  以及絮凝剂 (如  $FeSO_4$  等) 沉淀; 清液排入碱性微电解反应器 <2>, 该碱性微电解反应器的结构同上述酸性微电解反应器 <1>, 但其内壁改具防碱涂层, 内置碱性条件下应用的本发明所制备的碱性微电极; 经碱性微电解反应 30 ~ 240 分钟后排入絮凝沉淀池 <2>, 加絮凝剂 (如  $FeSO_4$  等), 调节  $PH = 8 \sim 9$ , 静置沉淀后清液排入后续生化处理系统处理后, 出水排放或回用。后续生化处理方法为现有生化处理技术之适当的一种, 通常为厌氧好氧法。

[0041] 如图 2 所示的工艺流程, 其主要适用于碱性或中性废水 (也可用于酸性废水): 将废水中颗粒及悬浮物经格栅或滤网滤除后的均质化废水, 在调节池中调节  $PH = 8 \sim 12$ , 进入碱性微电解反应器 <1>, 该碱性微电解反应器的结构可以为中国 ZL 201110050540.7 中所公开的结构, 碱性条件下应用的本发明所制备的碱性微电极; 经碱性微电解反应 30 ~ 240 分钟后, 排入絮凝沉淀池 <1> 中, 加入絮凝剂 (如  $FeSO_4$ ) 调节  $PH = 8 \sim 9$  沉淀; 清液用  $H_2SO_4$  调节  $PH = 3 \sim 5$ , 排入酸性微电解反应器 <2>, 该酸性微电解反应器结构同上述碱性微电解反应器 <1>, 但其内壁改具防酸涂层, 内置酸性条件下应用的酸性微电极, 如中国专利号 ZL 20091003893.1 所公开的铁碳微电极; 经酸性微电解反应 30 ~ 240 分钟后排入絮凝沉淀池 <2>, 加石灰调节  $PH = 8 \sim 9$ , 静置沉淀后清液排入后续生化处理系统处理后, 出水排放或回用。后续生化处理方法为现有生化处理技术之适当的一种, 通常为厌氧好氧法, 如 SBR 反应池。

[0042] 实施例 1

[0043] 按照图 1 所示的工艺流程对含酚废水进行处理, 其中, 所采用的工艺条件和处理效果 (生化处理系统处理之前) 见表 1:

[0044] 表 1

[0045]

| 项目        | 工艺流程 | 工艺条件                  | COD<br>(mg/L) | 酚类<br>(mg/L) | 色度<br>(稀释倍数) |
|-----------|------|-----------------------|---------------|--------------|--------------|
| 原水        |      | $PH=12$ , 均质调节        | 96649         | 825          | 2000~2900    |
| 灵捷微电解(酸性) |      | $PH=3.5$ , 反应时间为 4 小时 | 4300          | 191          | 300~400      |
| 灵捷微电解(碱性) |      | $PH=9.0$ , 反应时间为 4 小时 | 2363          | 32           | 100~150      |

[0046] 实施例 2

[0047] 按照图 2 所示的工艺流程对表面活性剂废水进行处理, 其中, 所采用的工艺条件和处理效果 (生化处理系统处理之前) 见表 2:

[0048] 表 2

[0049]

| 项目<br>工艺流程 | 工艺条件               | COD<br>(mg/L) | LAS<br>(mg/L) | 色度<br>(稀释倍数) |
|------------|--------------------|---------------|---------------|--------------|
| 原水         | PH=8, 均质调节         | 2458          | 312           | 300~400      |
| 灵捷微电解(碱性)  | PH=9, 反应时间为 2 小时   | 1722          | 188           | 80~100       |
| 灵捷微电解(酸性)  | PH=3.5, 反应时间为 2 小时 | 866           | 28            | 60           |

[0050] 实施例 3

[0051] 按照图 2 所示的工艺流程对牛仔浆染废水进行处理,其中,所采用的工艺条件和处理效果(生化处理系统处理之前)见表 3:

[0052] 表 3

[0053]

| 项目<br>工艺流程 | 工艺条件               | COD<br>(mg/L) | 硫化物<br>(mg/L) | 色度<br>(稀释倍数) |
|------------|--------------------|---------------|---------------|--------------|
| 原水         | PH=10, 均质调节        | 2615          | 615           | 2000~2500    |
| 灵捷微电解(碱性)  | PH=9, 反应时间为 1 小时   | 1842          | 155           | 300~400      |
| 灵捷微电解(酸性)  | PH=3.5, 反应时间为 1 小时 | 1024          | 12            | 80~200       |

[0054] 实施例 4

[0055] 按照图 1 所示的工艺流程对电镀含氰废水进行处理,其中,所采用的工艺条件和处理效果(生化处理系统处理之前)见表 4:

[0056] 表 4

[0057]

| 项目<br>工艺流程 | 工艺条件               | 氰化物<br>(mg/L) | Ni<br>(mg/L) | COD<br>(mg/L) |
|------------|--------------------|---------------|--------------|---------------|
| 原水         | PH=9, 均质调节         | 103           | 42           | 650           |
| 灵捷微电解(酸性)  | PH=3.5, 反应时间为 1 小时 | 43            | 31           | 312           |
| 灵捷微电解(碱性)  | PH=9, 反应时间为 1 小时   | 25            | 6            | 205           |

[0058] 实施例 5

[0059] 按照图 1 所示的工艺流程对 DDNP 废水进行处理,其中,所采用的工艺条件和处理效果(生化处理系统处理之前)见表 5:

[0060] 表 5

[0061]



| 项目<br>工艺流程 | 工艺条件               | COD<br>(mg/L) | 硝基苯<br>(mg/L) | 色度<br>(稀释倍数) |
|------------|--------------------|---------------|---------------|--------------|
| 原水         | PH=11, 均质调节        | 4671          | 364           | 8000~10000   |
| 灵捷微电解(酸性)  | PH=3.0, 反应时间为 4 小时 | 2808          | 27            | 800~1000     |
| 灵捷微电解(碱性)  | PH=9.0, 反应时间为 4 小时 | 1129          | 14            | 400~600      |

[0062] 实施例 6

[0063] 按照图 1 所示的工艺流程对发酵制药废水进行处理,其中,所采用的工艺条件和处理效果(生化处理系统处理之前)见表 6:

[0064] 表 6

[0065]

| 项目<br>工艺流程 | 工艺条件               | COD<br>(mg/L) | BOD<br>(mg/L) | 色度<br>(稀释倍数) |
|------------|--------------------|---------------|---------------|--------------|
| 原水         | PH=6, 均质调节         | 12134         | 3798          | 400~600      |
| 灵捷微电解(酸性)  | PH=3.0, 反应时间为 4 小时 | 7550          | 2754          | 100~200      |
| 灵捷微电解(碱性)  | PH=9.0, 反应时间为 4 小时 | 4325          | 1964          | 60~100       |

[0066] 实施例 7

[0067] 按照图 1 所示的工艺流程对高盐分氨氮废水进行处理,其中,所采用的工艺条件和处理效果(生化处理系统处理之前)见表 7:

[0068] 表 7

[0069]

| 项目<br>工艺流程 | 工艺条件               | COD<br>(mg/L) | 氨氮<br>(mg/L) | Cl <sup>-</sup><br>(mg/L) |
|------------|--------------------|---------------|--------------|---------------------------|
| 原水         | PH=8, 均质调节         | 423           | 228          | 6870                      |
| 灵捷微电解(酸性)  | PH=3.5, 反应时间为 4 小时 | 298           | 202          | 6696                      |
| 灵捷微电解(碱性)  | PH=9.0, 反应时间为 4 小时 | 217           | 169          | 6672                      |

[0070] 实施例 8

[0071] 按照图 1 所示的工艺流程对再生工业园废水进行处理,其中,所采用的工艺条件和处理效果(生化处理系统处理之前)见表 8:

[0072] 表 8

[0073]

| 项目<br>工艺流程 | 工艺条件             | COD<br>(mg/L) | 氨氮<br>(mg/L) | Cu<br>(mg/L) |
|------------|------------------|---------------|--------------|--------------|
| 原水         | PH=8, 均质调节       | 478           | 48           | 15           |
| 灵捷微电解(酸性)  | PH=3.5, 反应时间为1小时 | 289           | 34           | 5            |
| 灵捷微电解(碱性)  | PH=9.0, 反应时间为1小时 | 112           | 26           | 0.5          |

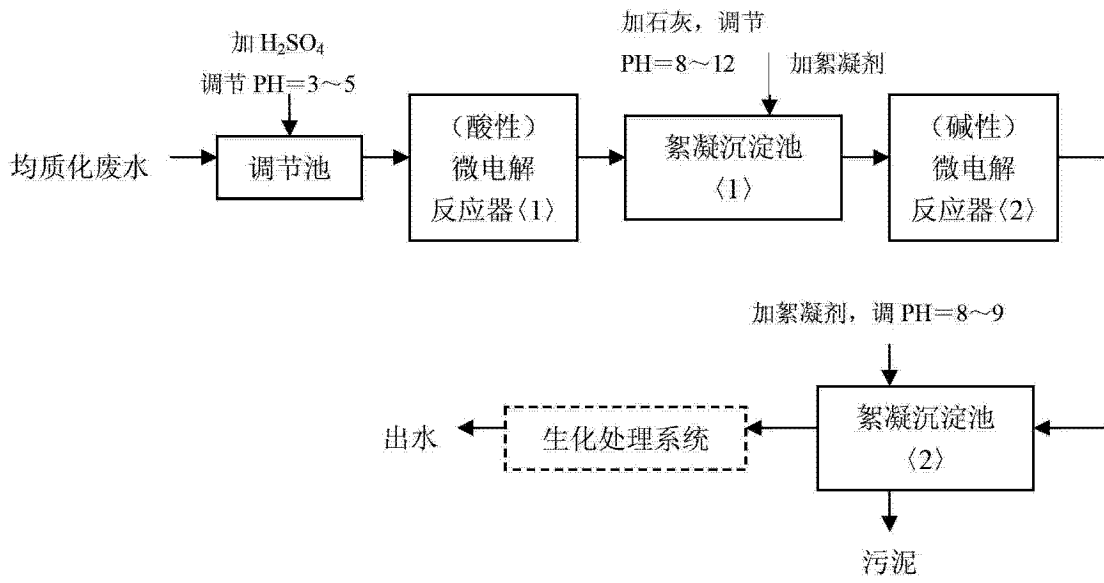


图 1

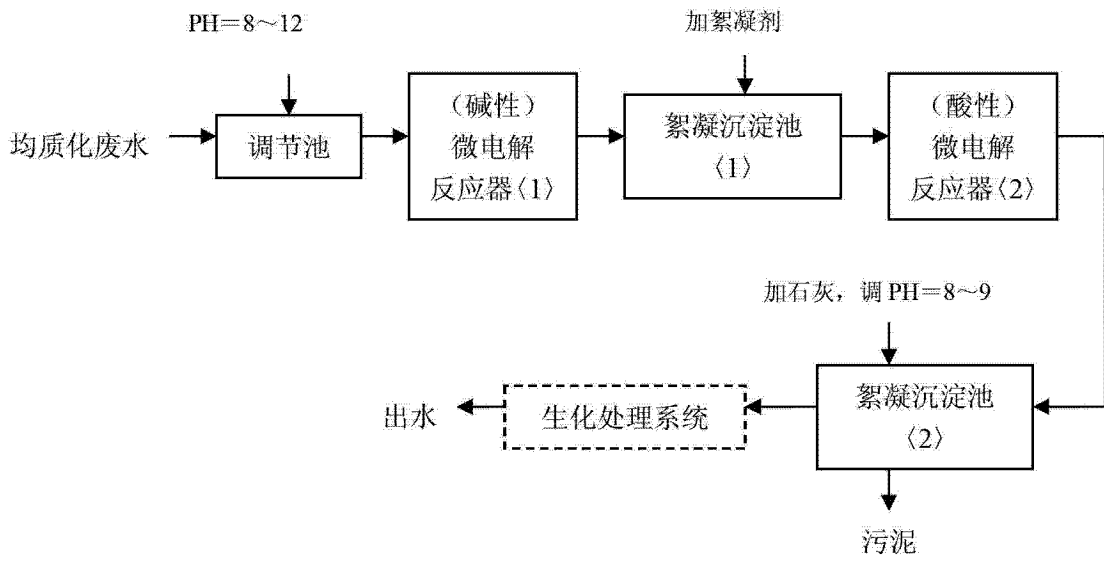


图 2