(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116750925 A
(43)申请公布日 2023.09.15

(21)申请号 202310959191.3

(22)申请日 2023.08.01

(71)申请人 江西省科学院能源研究所
地址 330012 江西省南昌市昌东大道7777号

(72)发明人 黄贞岚 江成 桂双林 吴晓 吴莉 龚媛媛

(74)专利代理机构 南昌市平凡知识产权代理事务所 36122
专利代理师 夏材祥

(51)Int.Cl.
C02F 9/00(2023.01)
C02F 1/00(2023.01)
C02F 1/461(2023.01)
C02F 1/66(2023.01)
C02F 3/28(2023.01)
C02F 101/30(2006.01)

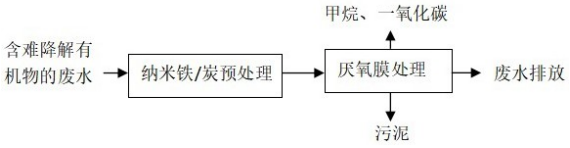
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

一种含难降解有机物的工业废水处理方法

(57)摘要

本发明一种含难降解有机物的工业废水处理方法采用纳米铁/炭微电解预处理和厌氧膜处理组合方式处理含难降解有机物的废水，处理过程涉及工业废水中微电解氧化、厌氧消化和膜过滤。本发明采用具有更强氧化性能的纳米铁/炭作为微电解材料，能明显提高难降解有机污染物的去除率，厌氧反应不需要曝气，能耗低。通过纳米铁/炭微电解和厌氧膜处理组合技术，工艺流程简单，运行成本低及难降解有机污染物去除率高。



CN 116750925 A

1.一种含难降解有机物的工业废水处理方法,其特征在于:所述的工业废水处理方法采用纳米铁/炭微电解预处理和厌氧膜处理组合方式,处理含难降解有机物的废水,处理过程涉及工业废水微电解氧化、厌氧消化和膜过滤,具体步骤如下:

步骤1:工业废水微电解氧化

含难降解有机物的工业废水进入纳米铁/炭微电解预处理装置中,废水经石磉砂层过滤去除悬浮物后,流经纳米铁/炭层进行微电解反应;微电解反应过程中采取间歇进料,pH控制为5.5-7.0,通过循环泵内循环4小时,将难降解有机物转化为易于降解的有机物;

步骤2:厌氧消化和膜过滤

经过步骤1处理后的工业废水进入厌氧膜处理装置中,控制厌氧消化反应温度36℃,pH为7.0,厌氧消化反应8h,厌氧生物将废水中的有机物进一步消化降解,产生甲烷和一氧化碳气体;厌氧消化后的工业废水经过气、液、固三相分离后,再经膜过滤后达标排出。

2.根据权利要求1所述的一种含难降解有机物的工业废水处理方法,其特征在于:所述的纳米铁/炭中的铁炭质量比例为1:70。

3.根据权利要求1所述的一种含难降解有机物的工业废水处理方法,其特征在于:所述的纳米铁/炭微电解预处理装置由容器(1)、进料管(2)、石磉砂层(3)、纳米铁/炭层(4)、出水管(5),石磉砂层隔板(6)、纳米铁碳下隔板(7)和纳米铁碳上隔板(8)构成;其中,在容器(1)中底部设置进料管(2),顶部侧面设置出水管(5),中间部分设置石磉砂层隔板(6)、纳米铁碳下隔板(7)和纳米铁碳上隔板(8)。

4.根据权利要求1所述的一种含难降解有机物的工业废水处理方法,其特征在于:所述的厌氧膜处理装置呈圆柱形,由厌氧反应区(9)和膜分离区(10)两部分构成;上部分为膜分离区(10),由平板膜(17),排气管(18)和出水管(19)构成,平板膜(17)的材料为PVDF,膜孔径0.1-0.2um;下部分为厌氧反应区(9),由进水管(11)、1号三相分离器(12)、2号三相分离器上(13)、2号气体上升管(14)、1号气体上升管(15)、废水上升管(16)和污泥回流管(20)构成;1号三相分离器(12)、2号三相分离器上(13)分别设置于厌氧反应区(9)中间部位置;废水上升管(16)一端与厌氧反应区(9)的顶部相连通,另一端与膜分离区(10)的底部相连通;2号气体上升管(14)一端与2号三相分离器上(13)相连通,另一端与膜分离区(10)相连通;1号气体上升管(15)一端与1号三相分离器(12)相连通,另一端与膜分离区(10)相连通;进水管(11)设置在厌氧反应区(9)的底部;排气管(18)与膜分离区(10)的顶部相连通;出水管(19)一端与平板膜(17)联通。

一种含难降解有机物的工业废水处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含难降解有机物的工业废水处理方法,具体属于工业废水处理技术领域。

背景技术

[0002] 工业园区的废水目前一般都集中处理,造成工业废水成份复杂,含有难降解的有机物,传统废水处理工艺主要是“调节池+沉淀+水解酸化+A/O +二沉+消毒”,该废水处理工艺在实际过程中,去除难降解有机物效果并不理想,为了进一步提高难降解有机物的去除率,后续还需增加“絮凝脱色+机械过滤(石英砂滤罐)+活性炭吸附”,或芬顿(或臭氧氧化)+混凝沉淀+活性炭吸附处理、超临界氧化处理等,所以就整个工艺流程来看,工艺复杂,运行成本高,实际运行难以维持。

[0003] 为此,行业内又采用铁/碳微电解处理工业废水,如通过焙烧制备Fe/C复合材料,然后通过Fe/C复合材料+膜生物反应器(MBR)组合工艺处理工业印染废水;另外,还有采用铁粉和碳烧结的填料,通过铁/碳微电解与芬顿氧化技术处理含芳香杂环类药物的废水。然而,膜生物反应器(MBR)需要曝气,运行成本依然偏高,而采用铁粉和碳烧结的填料用于降解废水中的有机物,其氧化性能仍然不理想。为此,针对工业废水处理中存在的问题,本发明提出一种纳米铁/炭+厌氧膜组合技术,纳米铁/炭作为微电解材料,氧化性能强,对有机污染物的去除率效果更好,而且厌氧反应不需要曝气,能耗低,工艺流程简单,运行成本低,易于推广应用。

发明内容

[0004] 针对工业废水处理中存在的问题,本发明提出一种含难降解有机物的工业废水处理方法。

[0005] 本发明提出一种含难降解有机物的工业废水处理方法,所述的工业废水处理方法采用纳米铁/炭微电解预处理和厌氧膜处理组合方式,处理含难降解有机物的废水,处理过程涉及工业废水微电解氧化、厌氧消化和膜过滤,具体步骤如下:

步骤1:工业废水微电解氧化

含难降解有机物的工业废水进入纳米铁/炭微电解预处理装置中,废水经石碴砂层过滤去除悬浮物后,流经纳米铁/炭层进行微电解反应;微电解反应过程中采取间歇进料,pH控制为5.5-7.0,通过循环泵内循环4小时,将难降解有机物转化为易于降解的有机物;

步骤2:厌氧消化和膜过滤

经过步骤1处理后的工业废水进入厌氧膜处理装置中,控制厌氧消化反应温度36℃,pH为7.0,厌氧消化反应8h,厌氧生物将废水中的有机物进一步消化降解,产生甲烷和一氧化碳气体;厌氧消化后的工业废水经过气、液、固三相分离后,再经膜过滤后达标排出。

[0006] 所述的纳米铁/炭中的铁炭质量比例为1:70。

[0007] 所述的纳米铁/炭微电解预处理装置由容器(1)、进料管(2)、石磉砂层(3)、纳米铁/炭层(4)、出水管(5)，石磉砂层隔板(6)、纳米铁碳下隔板(7)和纳米铁碳上隔板(8)构成;其中，在容器(1)中底部设置进料管(2)，顶部侧面设置出水管(5)，中间部分设置石磉砂层隔板(6)、纳米铁碳下隔板(7)和纳米铁碳上隔板(8)。

[0008] 所述的厌氧膜处理装置呈圆柱形，由厌氧反应区(9)和膜分离区(10)两部分构成;上部分为膜分离区(10)，由平板膜(17)，排气管(18)和出水管(19)构成，平板膜(17)的材料为PVDF，膜孔径0.1-0.2um;下部分为厌氧反应区(9)，由进水管(11)、1号三相分离器(12)、2号三相分离器上(13)、2号气体上升管(14)、1号气体上升管(15)、废水上升管(16)和污泥回流管(20)构成;1号三相分离器(12)、2号三相分离器上(13)分别设置于厌氧反应区(9)中间部位置;废水上升管(16)一端与厌氧反应区(9)的顶部相连通，另一端与膜分离区(10)的底部相连通;2号气体上升管(14)一端与2号三相分离器上(13)相连通，另一端与膜分离区(10)相连通;1号气体上升管(15)一端与1号三相分离器(12)相连通，另一端与膜分离区(10)相连通;进水管(11)设置在厌氧反应区(9)的底部;排气管(18)与膜分离区(10)的顶部相连通;出水管(19)一端与平板膜(17)联通。

[0009] 本发明工业废水处理原理:废水在纳米铁碳层中发生微电解反应，由于铁与碳之间的电极电位差，废水中会形成无数个微原电池。这些微原电池以电位低的铁成为阳极，电位高的碳做阴极，在水溶液中发生电解反应，纳米铁比普通的铁材料具有更强的氧化作用，可以氧化难降解有机物;厌氧膜技术是厌氧生物反应和膜的耦合，厌氧微生物将废水中的有机污染物消化吸收并降解为甲烷和一氧化碳等，去除废水中的污染物;膜飞离是膜在外力推动下对废水混合物进行分离，把废水中的污泥及悬浮物截留下来。

[0010] 三相分离器由沉淀区和气室组成，其功能是将气体(沼气)和液体(废水)、污泥三相进行分离。气体(沼气)进入气室，污泥在沉淀区进行沉淀，并回流到反应区。经沉淀澄清后的废水作为处理水排出反应器。气室也称集气罩，其功能是收集产生的沼气，并将其导出气室送往排气管。

[0011] 本发明的有益效果:本发明采用具有更强氧化性能的纳米铁/炭作为微电解材料，能明显提高难降解有机污染物的去除率，厌氧反应不需要曝气，能耗低。通过纳米铁/炭微电解和厌氧膜处理组合技术，工艺流程简单，运行成本低及难降解有机污染物去除率高。

附图说明

[0012] 图1:本发明含难降解有机物的废水处理工艺流程图;

图2:本发明纳米铁/炭微电解预处理装置结构示意图;

图3:本发明厌氧膜处理装置结构示意图;

图4:本发明平板膜结构的立面示意图;

图5:本发明平板膜结构的侧面示意图;

图6:本发明2号三相分离器的剖面图;

图7:本发明2号三相分离器的俯视图;

图8:本发明1号三相分离器的剖面图;

图9:本发明1号三相分离器的俯视图;

图中:1、容器;2、进料管;3、石磉砂层;4、纳米铁炭层;5、出水管;6、石磉砂层隔板;

7、纳米铁/碳层下隔板;8、纳米铁/碳层上隔板;9、厌氧反应区;10、膜分离区;11、进料管;12、1号三相分离器;13、2号三相分离器;14、2号气体上升管;15、1号气体上升管;16、废水上升管;17、平板膜;18、排气管;19、出水管;20、污泥回流管;21、1号气室;22、1号沉淀区;23、2号气室;24、2号沉淀区。

具体实施方式

[0013] 实施例1

纳米铁/碳的制备

称取15g硝酸铁,加入到70wt%的乙醇溶液中,搅拌至完全溶解,然后定容到300mL,配置成硝酸铁乙醇溶液,加入150g活性炭于300mL硝酸铁乙醇溶液中,在摇床内恒温振荡3h,其后经烘箱烘干,得到负载铁的活性炭。

[0014] 称取6g的聚乙二醇-4000,用120mL 超纯水溶解后,加入144g负载铁的活性炭,放置在恒温摇床中振荡1h,然后边搅拌边逐滴加入300mL新配置的1mol/L $NaBH_4$溶液,再放置在恒温摇床中继续振荡1h,用去氧超纯水清洗3次,经烘箱烘干,得到铁炭质量比例为1:70的纳米铁/炭。

[0015] 实施例2

纳米铁炭微电解预处理装置的制备

纳米铁炭微电解预处理装置圆柱形,尺寸设计:直径10厘米、高50厘米。

[0016] 由容器(1)、进料管(2)、石磺砂层(3)、纳米铁/炭层(4)、出水管(5),石磺砂层隔板(6)、纳米铁碳下隔板(7)和纳米铁碳上隔板(8)构成。

[0017] 在容器(1)中底部设置进料管(2),顶部侧面设置出水管(5),中间部分设置石磺砂层隔板(6)、纳米铁碳下隔板(7)和纳米铁碳上隔板(8),其后分别装填石磺砂和纳米铁/炭。石磺砂层(3)填充高度控制为15cm,石英砂的粒径为0.6-1.0mm;纳米铁/炭层填充高度控制为10cm。

[0018] 实施例3

厌氧膜处理装置的制备

厌氧膜处理装置由厌氧反应区(9)和膜分离区(10)两部分构成。

[0019] 上部分为膜分离区(10),呈圆柱形,直径25厘米,高度40厘米。

[0020] 膜分离区(10)由平板膜(17),排气管(18)和出水管(19)构成。平板膜(17)的材料为PVDF,膜孔径0.1-0.2um。

[0021] 下部分为厌氧反应区(9),呈圆柱形,直径14厘米,高度80厘米。

[0022] 厌氧生物反应区(9)由进水管(11)、1号三相分离器(12)、2号三相分离器上(13)、2号气体上升管(14)、1号气体上升管(15)、废水上升管(16)和污泥回流管(20)构成。1号三相分离器(12)、2号三相分离器上(13)分别设置于厌氧反应区(9)中间部位置。

[0023] 厌氧反应区(9)与膜分离区(10)通过废水上升管(16)、2号气体上升管(14)、1号气体上升管(15)、污泥回流管(20)20相连通;进水管(11)设置在厌氧反应区(9)的底部,

废水上升管(16)一端与厌氧反应区(9)的顶部相连通,另一端与膜分离区(10)的底部相连通;2号气体上升管(14)一端与2号三相分离器上(13)相连通,另一端与膜分离区(10)相连通;1号气体上升管(15)一端与1号三相分离器(12)相连通,另一端与膜分离区

(10)相连通;排气管(18)与膜分离区(10)的顶部相连通;出水管(19)一端与平板膜(17)联通。

[0024] 实施例4

含难降解有机物的废水由进料管(2)进入纳米铁/炭微电解预处理装置中,废水经石碘砂层隔板(6)孔流入石碘砂层(3)过滤去除悬浮物,其后由纳米铁/碳层下隔板(7)的孔流入纳米铁/炭层(4),并进行微电解反应。

[0025] 微电解反应条件:采取间歇进料,进料量为3L,pH为5.5,然后废水在纳米铁炭微电解预处理装置中,通过循环泵内循环4小时,将废水中难降解有机物转化为易于降解的有机物。

[0026] 其后,废水经过纳米铁/碳层上隔板(8)的孔,从出水管(5)流出纳米铁/炭微电解预处理装置,并通过进料管(11)流入厌氧膜处理装置。

[0027] 在厌氧膜处理装置中,厌氧反应区(9)的温度控制在36℃,pH为7.0,进料流量为3L/小时,加料1小时,废水在厌氧反应区(9)内进行微生物厌氧消化8h,厌氧生物将废水中降解的有机物消化降解,产生甲烷和一氧化碳气体。

[0028] 1号三相分离器(12)、2号三相分离器上(13)将消化降解有机物后的废水进行气、液、固三相分离。气体经过1号气室(21)和2号气室(23)由1号气体上升管(15)和2号气体上升管(14) 进入膜分离区(10)中,并从排气管(18)排出;废水经废水上升管(16)进入膜分离区(10),并通过平板膜(17)过滤,污泥和悬浮物等固形物被截留下来,过滤后的废水经出水管(19)排出。

[0029] 通过纳米铁炭微电解预处理装置和厌氧膜处理装置组合方式,处理含难降解有机物的废水,废水的COD由初始的283mg·L^{-1}降解为34mg·L^{-1},COD去除率为88%,色度初始稀释倍数为7倍,降为稀释倍数为3.5倍,色度去除50%,出水中悬浮物SS含量未检出。

[0030] 相比于仅仅采用厌氧膜处理装置处理含难降解有机物的废水,废水COD去除率仅为36%。其原因是纳米铁/炭微电解反应使难降解有机物结构发生改变,生成易于厌氧微生物降解的有机物,提高了废水的可生化性能和污染物的去除效果。少部分污泥流入膜分离区(10)后,由污泥回流管(20)回流到厌氧反应区(9)的底部,运行150天后,平板膜(17)未出现堵塞,由于平板膜(17)截留更多的厌氧微生物,降低了污泥中的ESP和SMP浓度对平板膜(17)的堵塞。纳米铁/炭未出现板结,主要因为纳米铁负载在活性炭上。

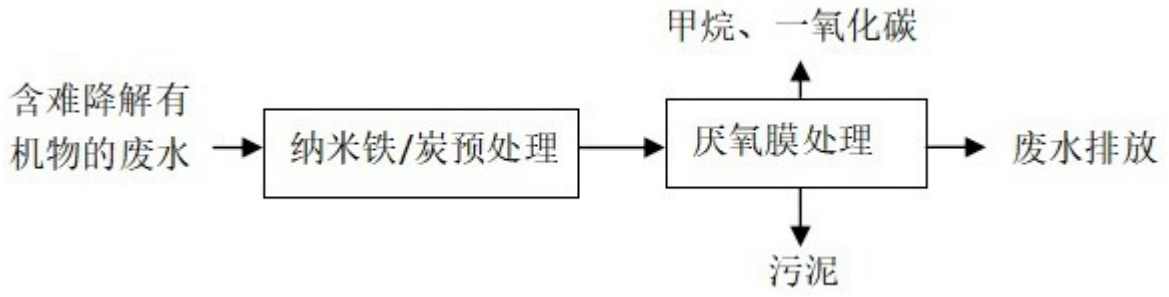


图 1

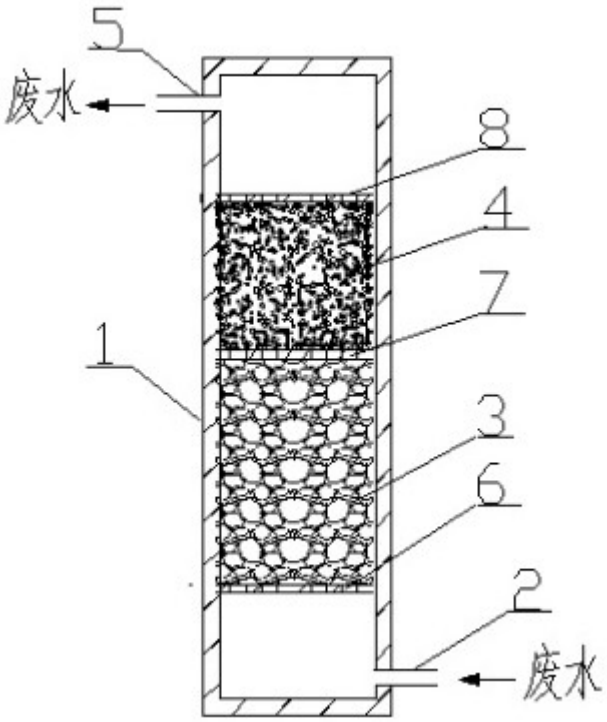


图 2

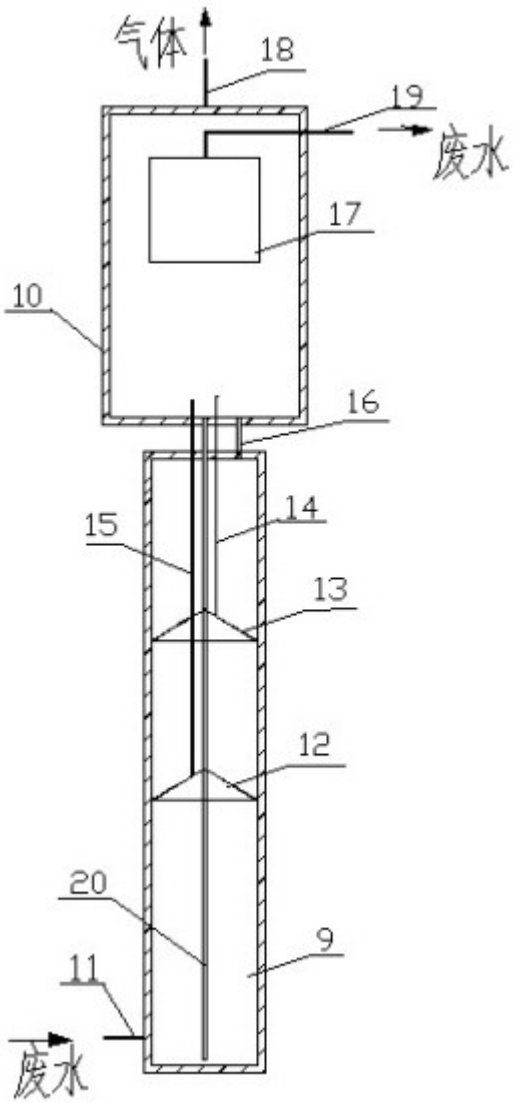


图 3

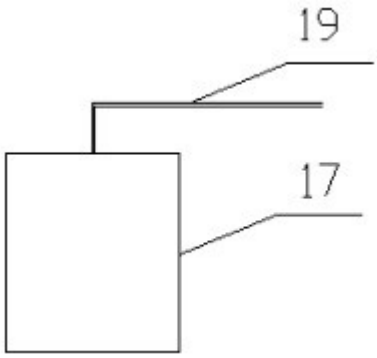


图 4

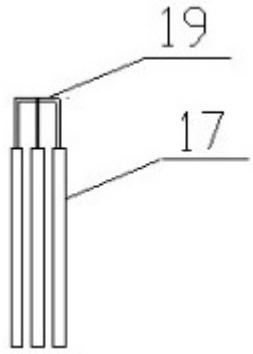


图 5

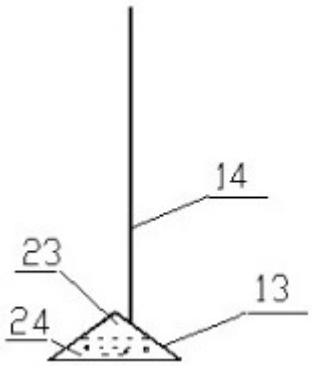


图 6

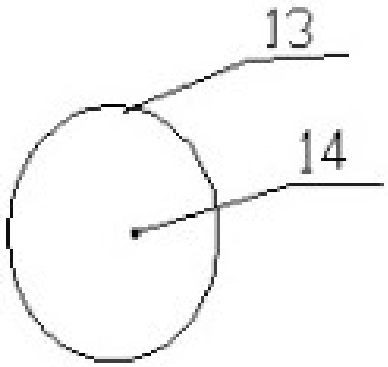


图 7

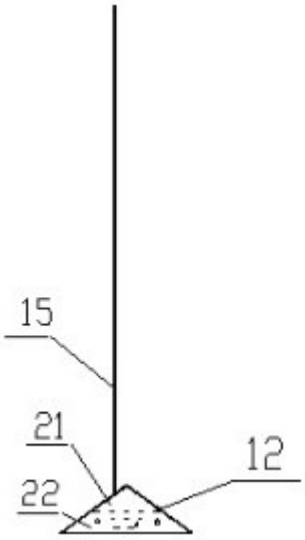


图 8

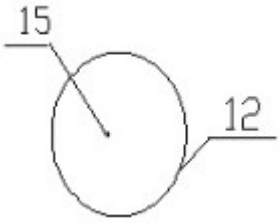


图 9