



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105084648 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201510429996. 2

(22) 申请日 2015. 07. 21

(71) 申请人 昆山美淼环保科技有限公司

地址 215311 江苏省苏州市昆山市巴城镇浦
东软件园 1 号楼 12 层 BCD 座

(72) 发明人 左卫雄 吴春旭 朱五星 刘雅妮

(51) Int. Cl.

C02F 9/14(2006. 01)

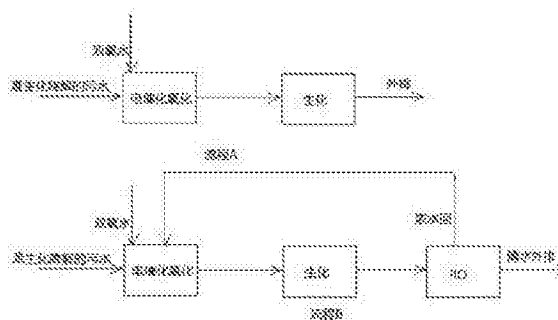
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种难生物降解污水的处理方法

(57) 摘要

一种电催化氧化结合生化处理污水的方法。电催化氧化先处理污水，部分降解 COD，并提高污水的可生化性，处理后接生化段。本工艺中电催化氧化是生化的前处理，无固废，处理后可直接接生化工艺，综合处理成本低。



1. 一种电催化氧化结合生化处理工业污水的方法,电催化氧化先处理污水,降解 COD1 ~ 40%,并提高污水的可生化性,处理后接生化段,本工艺中电催化氧化是生化的前处理,无固废,处理后可直接接生化工艺,综合处理成本低。

2. 根据权利要求 1 所述的电催化氧化法,双氧水为氧化剂,以电池阴极供电子和阳极吸电子作催化剂,将双氧水催化为更强氧化能力的自由羟基,以降解污水中的有机物。

3. 根据权利要求 2 所述的电催化氧化,其阳极为 DSA 电极,钛基做基材,表面涂钌、铱、钽、氧化铅、锡,或它们的组合。

4. 根据权利要求 2 所述的电催化氧化,其阳极为石墨电极。

5. 根据权利要求 2 所述的电催化氧化,其阴极为石墨电极。

6. 根据权利要求 2 所述的电催化氧化,其阴极为金属材料,如钛、不锈钢。

7. 根据权利要求 2 所述的电催化氧化,其阴极和阳极为金属材料表面涂一层石墨烯,金属材料可以是钛、不锈钢。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,电催化氧化污水 COD 的降解率为 1 ~ 40%,优选为 5 ~ 30%。

9. 根据权利要求 1 所述的生化段,可以是 A/O, A2/O, 氧化沟、生物滤池等生化工艺。

一种难生物降解污水的处理方法

技术领域

[0001] 一种电催化氧化结合生化处理工业污水的方法。电催化氧化先处理污水,部分降解 COD,并提高污水的可生化性,处理后接生化段。本工艺的电催化氧化无固废,处理后可直接接生化工艺,综合处理成本低。本方法称为高级氧化结合生化的污水处理工艺。

背景技术

[0002] 污水处理的方法有物理、化学和生物三种方法。生物法是主流,一般包括好氧、缺氧和厌氧等生物过程。物理法以膜分离为主。化学法主要是高级氧化法,即用化学反应将污水中的污染物降解掉。

[0003] 工业污水中常常含不可生化的物质。处理这类工业污水常常需用到高级氧化法。

[0004] 高级氧化法有电氧化法、芬顿法、臭氧法、铁碳微电解法、次氯酸法。

[0005] 电氧化法,也称电解法,即用电池的阳极直接氧化污水中的污染物或阳极产生的羟基自由基来降解污染物。阳极一般采用 DSA 电极,即不溶性阳极。电解法氧化能力强,无需添加化学药剂。电解法的弱点是能耗高,降解 100g 污染物用电在 20 度以上,费用大约是芬顿法的 10 倍,在实际工程中应用很有限。一般作为污水处理工艺中的预处理,如用在印染废水中,以改善废水的可生化性。

[0006] 铁碳微电解和电解法类似,以铁和碳组成微电池,氧化能力强。其弱点是铁碳是消耗品,需要不断添加,同时产生大量的铁泥。

[0007] 次氯酸法因其氧化能力极弱,应用非常有限。

[0008] 这些方法中,芬顿和臭氧的应用最为广泛。

[0009] 芬顿法,是污水处理领域化学氧化的典型方法。先将污水的 PH 调至 3~4,这是芬顿反应所需要的环境。氧化剂为双氧水,催化剂为硫酸亚铁,其摩尔比在 1:0.2~1,双氧水被催化为氧化能力更强的自由羟基,反应一般需要 3 至 4 小时,反应后,亚铁被氧化为三价铁。芬顿反应后,因三价铁的黄色,水呈现黄色,一般加碱中和,并将铁沉淀为氢氧化三铁。氢氧化三铁有一定的絮凝作用,可吸附部分 COD 物质,进一步降低水的 COD。该絮体颗粒微小,一般加入絮凝剂 PAM 和助凝剂 PAC,以利于过滤。芬顿法应用的范围广,处理效果好,但涉及到六种化学试剂,且反应产生可观的固废,这些成为芬顿法应用的制约因素。寻找更清洁的催化剂是芬顿法的发展方向。目前,有两种应用,一种为 UV 光催化,另一种为贵金属催化剂。芬顿法因药剂多,一般不用作生化的前处理。

[0010] 臭氧的产生工艺成熟,属于易得的一种氧化剂。臭氧的弱点是氧化能力差,其氧化电位只有自由羟基的 70%,仅能氧化易氧化的污染物。某些污染物,如聚醚等,臭氧不能氧化。臭氧为气体,臭氧与污水的良好接触混合,是臭氧效率的一个关键因素,也是该技术的一个制约因素。臭氧的缺点是氧化能力差,因此,业内在广泛寻找催化臭氧生成羟基自由基的催化剂,目前的方向有 UV 光催化和贵金属催化。

[0011] 本发明的方法电催化氧化,用阳极吸电子和阴极给电子作为双氧水的催化剂,既克服了臭氧的低氧化性弱点,也克服了芬顿法中大量化学试剂和固废的缺点,用清洁的方

法催化出强的催化效果。

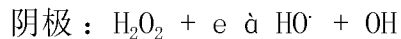
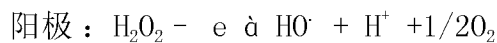
[0012] 臭氧和电催化氧化均适合作为生化的前处理工艺。与臭氧相比,电催化氧化法有更强的氧化能力,处理能力更强,处理后,生化的效果更好。例如,臭氧不能氧化聚醚洗涤剂,而电催化氧化可以降解聚醚。

[0013] 电催化氧化法降解污水中 COD 的成本比生化法高,电催化氧化法主要作用为增强污水的可生化性,结合生化,综合成本低。

发明内容

[0014] 先介绍电催化氧化法。

[0015] 双氧水为氧化剂,以电池阴极供电子和阳极吸电子作催化剂,将双氧水催化为更强氧化能力的自由羟基,以降解污水中的有机物。装置类似于电解装置,由电源、阳极、阴极、反应室组成。反应如下:



与电解(电氧化)工艺不同,本发明的电流密度非常小,一般不高于 100A/ 平米,而电解工艺一般要不低于 300A/ 平米。电解的氧化性来自于阳极直接反应和间接反应,电解的阴极不发生氧化反应。而本发明中的电,仅仅为双氧水的催化剂,且阴极供电子作为重要的催化剂,不限于阳极。电解法处理污水,80% 以上的电能用来分解水为氢气、氧气,10% 以上用来发热,因此电能氧化污水的效率很低,一般在 10% 以下。本发明中,电能为催化剂,双氧水为氧化剂,过程中,产生的气体大大降低,且体系升温不超过 5 摄氏度,电催化效率高,双氧水的利用率一般超过 50%,与芬顿相当。

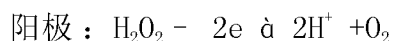
[0016] 电催化氧化与电芬顿不同。电芬顿是芬顿反应的一种,其阳极为铁基材料,电处理过程中,阳极不断溶解于水中,产生新鲜的亚铁离子和三价铁离子,由这些离子催化双氧水产生自由羟基。电芬顿过程中需不断更换阳极,其催化双氧水的为阳极溶解出的铁离子,而不是电子。电芬顿方法产生固废,本发明不产生固废。

[0017] 本发明的阳极有三种。第一种为 BDD 电极,即金刚石电极,它是一种以钛或钽为基材,表面涂一层掺碰的金刚石涂层,该阳极也可作为电氧化的阳极,析氧电位高,但价格昂贵。第二种为 DSA 电极,钛基做基材,表面涂钌、铱、钽、氧化铅、锡,或它们的组合。该电极为电解(电氧化)工艺的典型阳极,价格适中。第三种为石墨材料,又分为两种形式,一种直接选用石墨基材,另一种在金属材料表面涂一层石墨烯。

[0018] 本发明的阴极可选金属,如钛材、不锈钢,也可选石墨电极或金属表面涂石墨烯。

[0019] 本发明的电流密度为 5~300 安 / 平米,优选为 10~100 安 / 平米。

[0020] 电流密度过高会有明显的副作用。电流高时,在阳极会发生过度氧化反应,即催化反应不能停留在自由羟基阶段,而直接将双氧水氧化为氧气,反应如下:



该反应将大大降低双氧水的利用率。

[0021] 电流密度小,电催化反应时间将会增长。当电流密度低于 5 安 / 平米时,双氧水的催化时间超过 20 小时,不利于工业化应用。

[0022] 本发明的供电电源为直流电源。

[0023] 本发明供电电源为交流电源,交流的频率不高于 50HZ,优选为不高于 10HZ。实验发现,交流电频率过高,如常用的 50HZ 或更高,电催化效率变差,原因是电催化氧化反应发生在电极表面,双氧水的扩散、自由羟基的扩散需要时间,交流电频率高,催化反应不能完成或者完成后,被过度氧化。

[0024] 本发明的反应一般在常温下进行。温度升高,反应会加速,但温度超过 60 摄氏度,将对阳极的寿命有不利影响。所以一般在常温下进行。

[0025] 本发明研究了多种废水。包括工业园区污水处理厂生化出水、ABS 污水、焦化废水、钢铁厂串接水、脱硫废水、垃圾渗滤液超滤出水、油墨废水、印染废水、电镀废水、洗羊毛水、电厂废水,均表现出良好的处理效果。这些水均为工业相关。实验中,阳极、阴极面积为 0.01 平米,取样 1.2L,27.5% 双氧水的添加量 0.1 ~ 3g,对应 COD 的降解量为 10 ~ 240mg/L。本发明重点关注了 COD 数据,用本发明的技术处理污水,对氨氮的除去也有效,这与芬顿法类似。

[0026] 电催化氧化法不添加双氧水外的化学物质,对大分子的氧化能力强,非常适合作为生化的预处理工艺。电催化氧化反应后,不作处理,可直接进入下面的生化工艺段。

[0027] 电催化氧化法虽然降解 COD 的能力强,但其成本与生化比依然过高。根据测算,每降解 100gCOD,电催化氧化法的成本在 2 元左右,而生化法则一般不高于 0.2 元。因此电催化氧化法主要用来降解污水的中不可生化降解的物质,将大分子降解为小分子,将对生物有毒性的物质解毒,作为生化的预处理。电催化氧化法结合生化是综合成本低的工艺。

[0028] 电催化氧化对污水的 COD 降解程度深,那么成本会高,降解程度低,对可生化性的提高有限。实验发现,电催化氧化降解污水中的 COD1 ~ 40% 比较合适,优选为 5 ~ 30%,这个降解深度,综合成本最低。

[0029] 生化工艺的选择有多种,典型的为 A/O, A/A/O,氧化沟,生物滤池等。这里推荐 A/O 和生物滤池法。

[0030]

附图说明

[0031] 附图 1 可以更好地展示电催化氧化技术。在一个容器内,放置阳极板和阴极板,将待处理的污水倒入容器中,外加直流电源或交流电源。本图为直流电源,阳极一直是阳极,阴极一直是阴极。如果供电电源为交流电,那么阳极和阴极会不断置换,即阳极变为阴极,阴极变为阳极。向容器中加入双氧水,搅拌或其他方式保持污水的流动,控制电流密度为合适值。双氧水可以一次性加入,或者分时间不断加入。反应前后分别取样,测试 COD。

[0032] 附图 2 为电催化氧化与生化结合的工艺见图。流程 A 是一种典型的工艺,即将难生化降解的污水先进行电催化氧化处理,部分降解 COD1 ~ 40%,然后进入生化工艺段,生化后达标排放。流程 B 是一种改进的工艺,生化后,如果仍不达标排放,可以再接一段反渗透工艺,淡水直接排放,浓水再回电催化氧化段,形成一个回路。这样不可生化的物质再次被电催化氧化降解。

具体实施方式

[0033] 电催化氧化与生化结合的工艺处理实例。对比例为仅电催化氧化和臭氧结合生

化。

[0034] 实施例一、

萧山工业园污水处理厂出水,经过充分生化后的水 COD150,水量每天 30 万方,处理后要求 COD 不高于 60。工艺采用附图二的流程 A

实验	过程描述	出水 COD	综合成本 元/吨	备注
1	电催化氧化仅降解 COD1 左右,后接 A/A/O	58	1.5	生化需要时间长
2	电催化氧化降解 COD 至 142,后接 A/O	52	1.1	"
3	电催化氧化降解 COD 至 130,后接 A/O	40	0.6	"
4	电催化氧化降解 COD 至 90,后接 O	10	1.4	"
5	电催化氧化直接降解 COD 至 60	60	2.0	"
6	臭氧+生化	120	0.9	出水不达标
7	再次臭氧+生化	60	1.3	总承包 2.2

直接用电催化氧化将污水 COD 降至 60,成本较高,高达 2 元 / 吨水。电催化氧化法降低 COD1,再生化,那么生化要设计得相对复杂,且停留时间长,出水 COD 接近 60,稳定性不能保证。如果用电催化氧化将污水 COD 降至 90,那么生化段只需要好氧段,出水的水质非常好,COD 低至 10。比较优选的工艺是,电催化氧化法将污水的 COD 降低至 130,再接生化工艺,生化选择典型的 A/O 工艺,全流程的成本低至 0.6 元 / 吨水,且出水水质稳定。

[0035] 实施例二、

ABS 污水,无生化活性,COD1700,水量每天 1000 方,处理后要求 COD 不高于 500,可排往城市污水处理厂。工艺采用附图二的流程 A

实验	过程描述	出水 COD	综合成本 元/吨	备注
1	电催化氧化仅降解 COD20 左右,后接 A/A/O	480	23	生化需要时间长
2	电催化氧化降解 COD 至 1625,后接 A/A/O	430	18	"
3	电催化氧化降解 COD 至 1300,后接 A/A/O	300	10	"
4	电催化氧化降解 COD 至 1000,后接 O	220	14	"
5	电催化氧化直接降解 COD 至 500	60	30	"
6	臭氧+生化	"	"	臭氧后不可生化

直接用电催化氧化将污水 COD 降至 500,成本较高,高达 30 元 / 吨水。电催化氧化法降低 COD20,再生化,那么生化要设计得相对复杂,且停留时间长,出水 COD 接近 500,稳定性不能保证。如果用电催化氧化将污水 COD 降至 1000,那么生化段只需要好氧段,出水的水质非常好,COD 低至 220,但成本稍高。比较优选的工艺是,电催化氧化法将污水的 COD 降低至 1300,再接生化工艺,生化选择典型的 A/A/O 工艺,全流程的成本低至 10 元 / 吨水,且出水水质稳定。本项目,臭氧工艺无效。

[0036] 实施例三、

垃圾渗滤液生化后超滤出水,无生化活性, COD900,水量每天 1000 方,处理后要求 COD

不高于 50,达到直排标准。工艺采用附图二的流程 B

实验	过程描述	出水 COD	综合成本 元/吨	备注
1	电催化氧化仅降解 COD10 左右,后接 A/A/O, 2 级 RO	48	11.5	生化需要时 间长
2	电催化氧化降解 COD 至 850, 后接 A/A/O 1 级 RO	43	10.2	
3	电催化氧化降解 COD 至 800, 后接 A/A/O 1 级 RO	30	6	
4	电催化氧化降解 COD 至 600, 后接 O 1 级 RO	22	8.5	
5	电催化氧化直接降解 COD 至 50	50	30	
6	臭氧+生化, 2 级 RO			臭氧后不可 生化

直接用电催化氧化将污水 COD 降至 50,成本较高,高达 30 元 / 吨水。电催化氧化法降低 COD10,再生化,那么生化要设计得相对复杂,且停留时间长,2 级 RO 后,出水 COD 接近 50,稳定性不能保证。如果用电催化氧化将污水 COD 降至 600,那么生化段只需要好氧段,出水的水质非常好,RO 后,COD 低至 22,但成本稍高。比较优选的工艺是,电催化氧化法将污水的 COD 降低至 800,再接生化工艺,生化选择典型的 A/A/O 工艺,全流程的成本低至 6 元 / 吨水,且出水水质稳定。本项目,臭氧工艺无效。

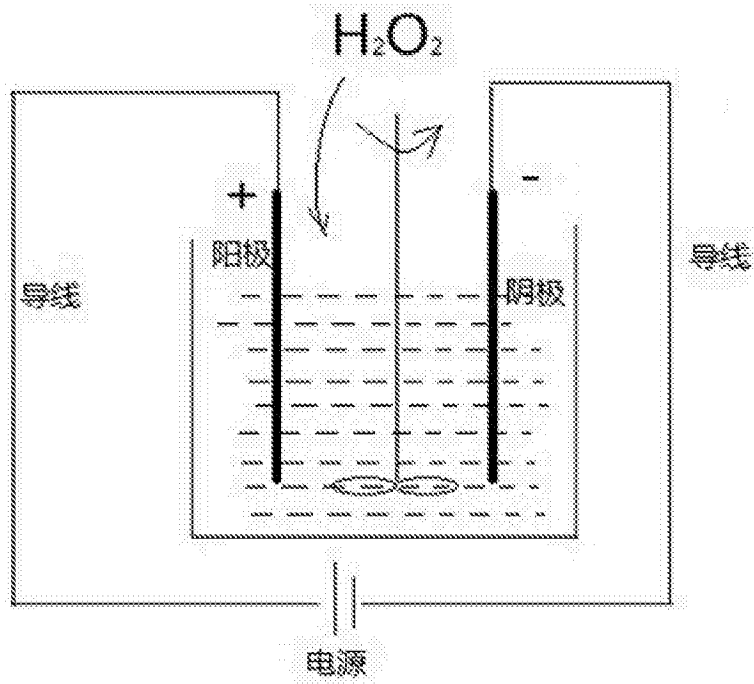


图 1

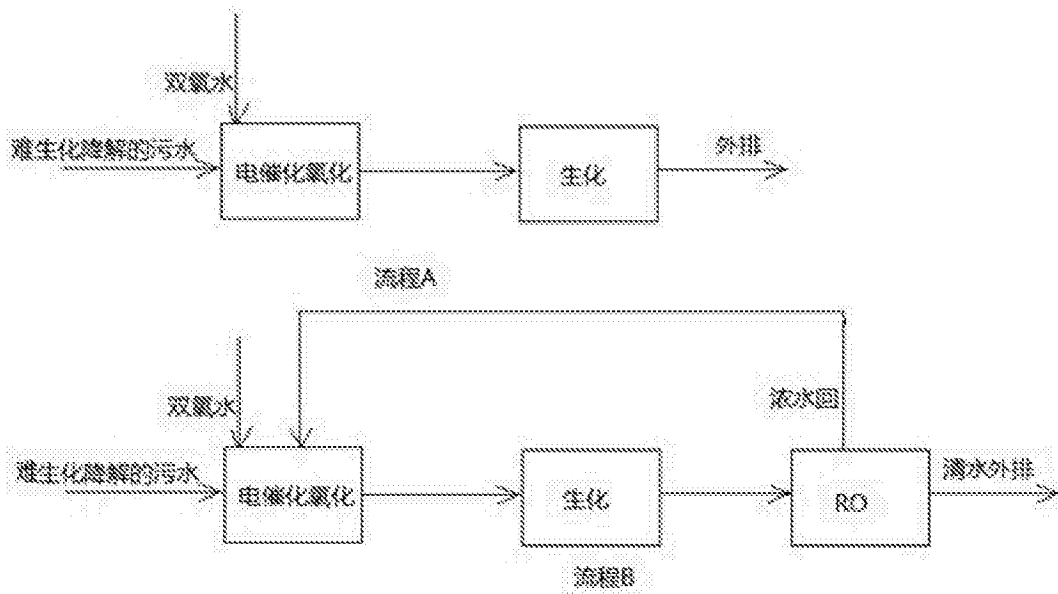


图 2