

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C02F 9/02 (2006.01)

C02F 1/461 (2006.01)

C02F 103/24 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610038948.1

[45] 授权公告日 2008年2月27日

[11] 授权公告号 CN 100371268C

[22] 申请日 2006.3.16

[21] 申请号 200610038948.1

[73] 专利权人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市汉口路22号

[72] 发明人 孙亚兵 冯景伟 田园春 李 署

[56] 参考文献

内电解法处理制革废水的工程应用. 苗利等. 给水排水, 第29卷第10期. 2003

中小型制革企业生产废水处理技术及运行结果. 高新红等. 新疆环境保护, 第27卷第2期. 2005

审查员 穆森昌

[74] 专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有限责任公司

代理人 何梅生

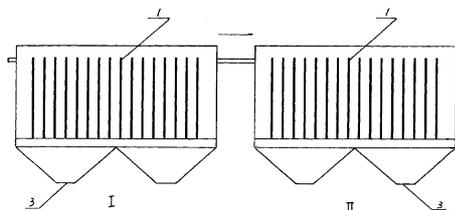
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

[54] 发明名称

一种制革废水的处理方法

[57] 摘要

一种制革废水的处理方法, 包括电解和分离, 所述的电解就是让废水依次流经串联的电解槽 I 和 II, 电解槽 I 以不锈钢为电极极板, 电解槽 II 以铝板为电极板, 电解处理后沉淀分离。两相邻极板的间距为 10 ~ 20mm, 电解时的电流密度为 40 ~ 60mA/cm<sup>2</sup>。本电解处理方法对制革废水中的有机物、氨氮、硫化物、六价铬、悬浮物、色度都有很好的去除效果, 同时还具有杀菌功能。且反应条件温和, 反应器设备及其操作比较简单, 兼具气浮、絮凝作用, 可控制性较强。



1、一种制革废水的处理方法，包括电解和分离，其特征在于：所述的电解就是制革废水依次流经串联的电解槽 I 和电解槽 II，电解槽 I 中以不锈钢为极板，电解槽 II 以铝板为极板，电解槽中两相邻极板间距 10~20mm，电解时的电流密度为 40~60mA/cm<sup>2</sup>，电解处理后沉淀分离。

2、根据权利要求 1 所述的处理方法，其特征在于：制革废水在电解处理前可根据废水量按体积加入 0.05~0.1mol/L 的氧化剂进行氧化处理；所述的氧化剂选自次氯酸钠或者氯酸钠或者过氧化氢。

3、根据权利要求 2 所述的处理方法，其特征在于：所述的氧化剂为次氯酸钠或者氯酸钠。

## 一种制革废水的处理方法

## 一、技术领域

本发明涉及一种废水处理方法，具体地说是一种制革废水的处理方法。

## 二、背景技术

据统计，每年全球牛皮、羊皮、猪皮生产量约 800 万 t，在我国每年制革工业要向环境排放废水达 8000 万 t 以上，约占我国工业废水排放总量的 0.3%；皮革工业万元产值排污量在轻工行业居第 3 位，仅次于造纸和酿造行业。制革废水中含有大量的蛋白质、脂肪、无机盐类、悬浮物、硫化物、铬及植物鞣剂等有毒、有害物质，生化需氧量高、毒性大。另外，制革工业污水全天排放水量的时间很不均匀，瞬时性强，各工段排放的污水水质相差很大，因此造成制革污水水质、水量的冲击负荷都很大。制革废水的特点，给污水治理带来很大的难度。据报道，制革废水的排放已经引发了地下水污染，因此，对制革废水的治理显得尤为重要。

制革过程中各个工段排放的废水水质相差很大，各工段排放的废水汇集后的混合废水 pH 在 8-12 之间，色度、COD<sub>Cr</sub>、SS、BOD<sub>5</sub> 浓度都很高，有毒、有害物质及盐类的浓度也很高。表 1 是制革行业混合废水水质情况。

表 1 制革行业混合废水水质（测试平均值）（单位：除 pH、色度外其余均为 mg/L）

| pH   | 色度(倍)    | COD <sub>Cr</sub> | SS        | NH <sub>3</sub> -N | S <sup>2-</sup> | Cl <sup>-</sup> | BOD <sub>5</sub> |
|------|----------|-------------------|-----------|--------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| 8-12 | 600-3500 | 3000-4000         | 2000-4000 | 250-300            | 50-100          | 2000-3000       | 1500-2000        |

目前，用于制革废水治理的方法主要有：混凝沉淀法、吸附法、高级氧化技术、直接循环回用法、气浮法、加酸吸收法、催化氧化法、生化法等，每种方法都具有各种的优缺点。具体为：

## （一）、混凝沉淀法

该方法通过调整废水的 pH 值和混凝剂的投加量等参数，在常温下可实现对废水中污染物的去除，但混凝沉淀法也有自身的缺点，调节废水的 pH 值需要消耗大量的酸碱，同时，还使废水的含盐量升高。

## （二）、吸附法

该法可实现对废水中大部分污染物的吸附，而且吸附效果不受无机盐的影响，但吸附过后吸附剂难以再解析，且吸附容量不大，实际应用中增加运行成本。

## （三）、高级氧化技术

高级氧化技术处理废水可使废水中的有机物氧化，同时可提高废水的可生化性，但各种高级氧化技术在应用过程中能耗高，且受多种因素的影响，在实际应用中不多。

#### (四)、直接循环回用法

通常用于制革废水中铬的回用，将废铬液用粗细格栅过滤后，集于储液池，分析各种物质含量，调节 pH 值后直接循环用于浸酸和初鞣。此法也消耗大量的酸碱，同时，回用的铬影响皮革的质量。此法通常与其他方法联用。

#### (五)、气浮法

通常用于制革废水中油脂废水的处理，鼓风装置通过曝气装置向废水中鼓入空气，空气在水中形成的气泡将水中的油类带到水表面，达到油水分离的目的。此法通常与其他方法联用。

#### (六)、加酸吸收法

通常用于制革废水中含硫废水的处理，该法是在负压条件下，向脱毛浸灰废水中加硫酸调节 pH 值至 5-6，废液中的硫化物生成硫化氢气体，用氢氧化钠吸收后生成硫化钠，硫化钠可回收再用。此法对设备要求高，消耗大量硫酸，对设备腐蚀性较高。此法通常与其他方法联用。

#### (七)、催化氧化法

通常用于制革废水中含硫废水的处理，该法是以硫酸锰为催化剂，将空气鼓入含硫废水中，使硫氧化生成硫代硫酸盐和硫酸盐，以达到无害化的目的。此法通常与其他方法联用。

#### (八)、生化法

生化法包括厌氧法和好氧法；厌氧法占地面积大，运行周期长，能耗相对较低，产污泥量较少，好氧法运行周期短，能耗较大，产污泥量较多。用生化法处理制革废水通常要对废水进行预处理，降低有毒、有害物质对微生物的毒副作用。

综上所述，现有的方法不是存在成本高、操作复杂，就是存在容易带来二次污染、难以推广应用等一系列问题，故急需一种成本低、操作简单易、无二次污染的新的废水处理方法，以利于保护环境。

### 三、发明内容

本发明的目的是针对现有制革废水处理技术中存在的处理效果差、一次性投资高、消耗大量化学药剂等缺点，提供一种去除率高、工艺简单、无二次污染的去制革废水中污染物的方法。

本发明所称的制革废水是指汇集各工段排放的混合废水，其处理的技术方案包括电解和分离。所述的电解就是制革废水依次流经两只串联的电解槽进行电解，第一只电解槽内

设置以不锈钢为电极的极板，第二只电解槽内设置以铝板为电极的极板。

实验证明，在电解处理之前，对废水先进行氧化处理，然后再进行电解处理可提高处理效率。

所述的氧化处理用的氧化剂选自次氯酸钠或者氯酸钠或者过氧化氢，加入量为 0.05~0.1mol/L。优选次氯酸钠或者氯酸钠。

实验还证明，处理效果与电解时的电流密度以及电解槽中两块相邻极板（正、负电极）之间的间距密切相关。电解槽中两相邻极板间距控制在 10~20mm 之间，电解时的电流密度为 40~60mA/cm<sup>2</sup>。在两只电解槽中，两相邻不锈钢极板的间距与两相邻铝极板的间距可以是相等的，也可以是不相等的，但间距的变化范围为 10~20mm。两只电解槽电解时的电流密度亦然，即可以是相同的电流密度，或选择各自的电流密度，但电流密度的变化范围为 40~60mA/cm<sup>2</sup>。

电解处理时废水流经电解槽的流速与电解槽的大小（即电极板的多少）有关，电解槽大者流速可快一点，反则缓一点，应根据最后的处理结果进行调节和控制。

本发明利用电解法对制革废水进行处理，制革废水中含有大量盐类（主要是氯化钠），废水的导电性能很好，可降低电解能耗。制革废水流过不锈钢电极的电解槽时，不锈钢电极溶解，发生一系列的物理、化学反应，将废水中的硫化物转化为硫和铁的化合物，将废水中的六价铬转化为化学性质稳定、毒性较低的三价铬，同时去除部分有机物；制革废水流过铝电极的电解槽时，铝电极溶解，发生一系列的物理、化学反应，同时产生电絮凝、电气浮作用，可去除悬浮物和有机物；在电解去除污染物的同时还具有杀菌作用。更重要的是制革废水中含有的高浓度氨氮一直是难以解决的问题，在本发明中电解对废水中的氨氮有较高的去除效率。最后通过沉淀将电解过程中产生的絮凝体沉淀下来，通过上述过程可达到去除制革废水中多种污染物的目的。

本发明提供了一种全新的制革废水的处理方法，电解处理对废水中的有机物、氨氮、硫化物、悬浮物、色度都有很好的去除效果，同时兼有杀菌作用，处理后的废水 COD 去除率达 60-80%、氨氮去除率达 50-70%、硫化物去除率达 95% 以上、悬浮物去除率达 70-80%、色度去除率达 85% 以上，对大肠杆菌的杀灭率达 99% 以上。

电解法处理制革废水相对其它方法而言具有以下优点：

- (1)可以通过改变外加电流随时调节反应条件，可控制性较强；
- (2)过程中可能产生的自由基无选择地直接与废水中的有机污染物反应，将其降解为二氧化碳、水和简单有机物；
- (3)反应条件温和，电化学过程一般在常温常压下就可进行；
- (4)反应器设备及其操作比较简单；

(5)兼具气浮、絮凝作用。

#### 四、附图说明

图 1 是制革废水电解处理工艺流程示意图。I 为不锈钢极板电解槽，II 为铝极板电解槽。

图 2 是电解槽平面图。

图 3 是电解槽 A-A 剖面图。

图 4 是电解槽 B-B 剖面图。

#### 五、具体实施方式

下面结合附图，非限定实施例叙述如下。

如图 1、2、3、4 所示。

取不锈钢板和铝板加工极板 1，极板 1 通过塑料承长座 2 分别设置在串联的电解槽 I 和 II 中，两相邻极板间距 15mm。

电解槽 I 和 II 的底部设置泥斗 3，收集沉淀物，其一侧设置有浮渣收集槽 5，浮渣自电解槽上部设置的浮渣出口 4 流入收集槽中。浮渣出口和进、出水口位置相一致。

本发明的过程为：

将电解槽中的电极极板按照正负极间隔的方式连接稳压直流电源，使废水依次分别流经不锈钢、铝电极的两个电解槽 I 和 II；接通电源，调节稳压直流电源的电流密度  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ ，对制革废水进行两级电解；电解过程中由于电絮凝作用产生的沉淀物进入泥斗，由于电气浮作用产生的浮渣从浮渣出口引出。再对上述电解处理后的废水进行沉淀即可。

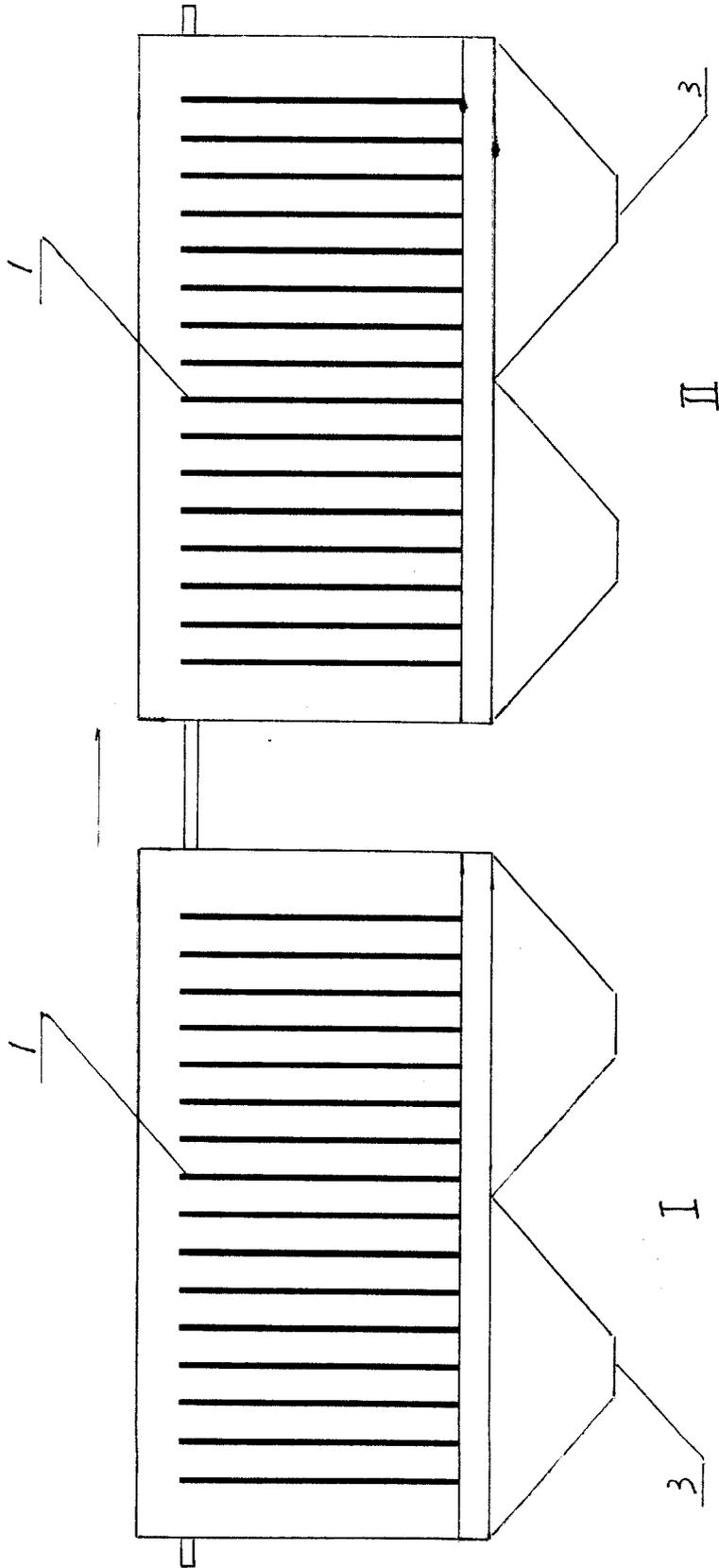


图1 工艺流程图

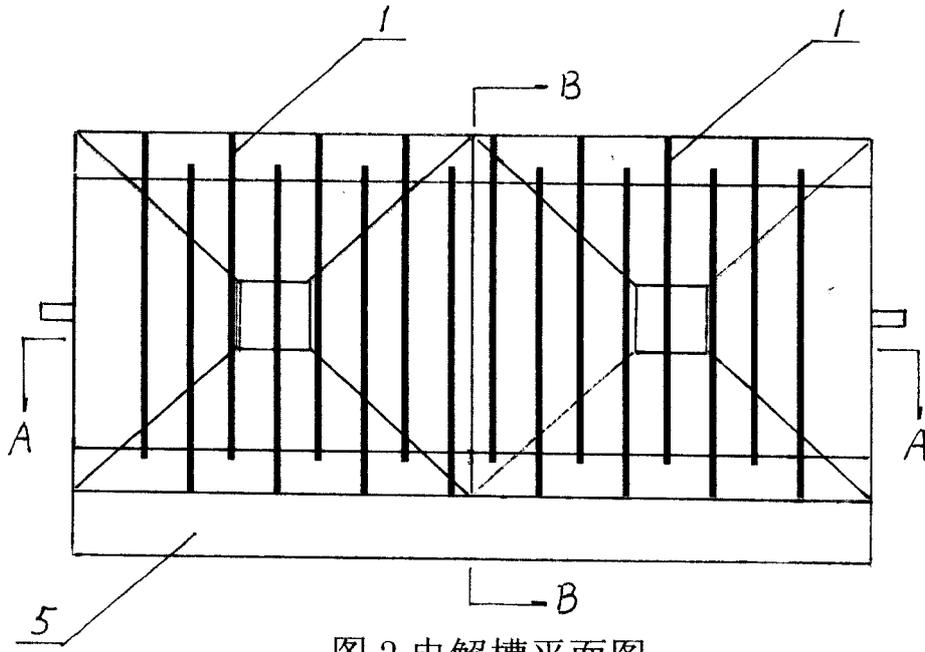


图 2 电解槽平面图

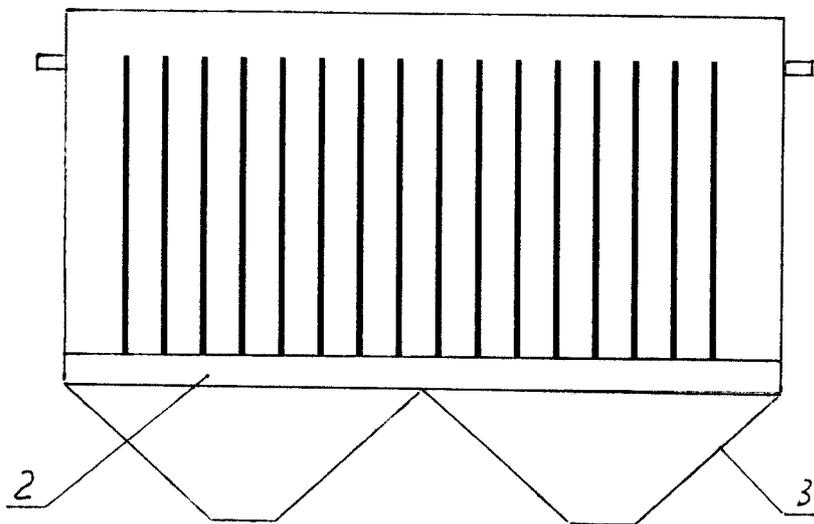


图 3 电解槽 A-A 剖面图

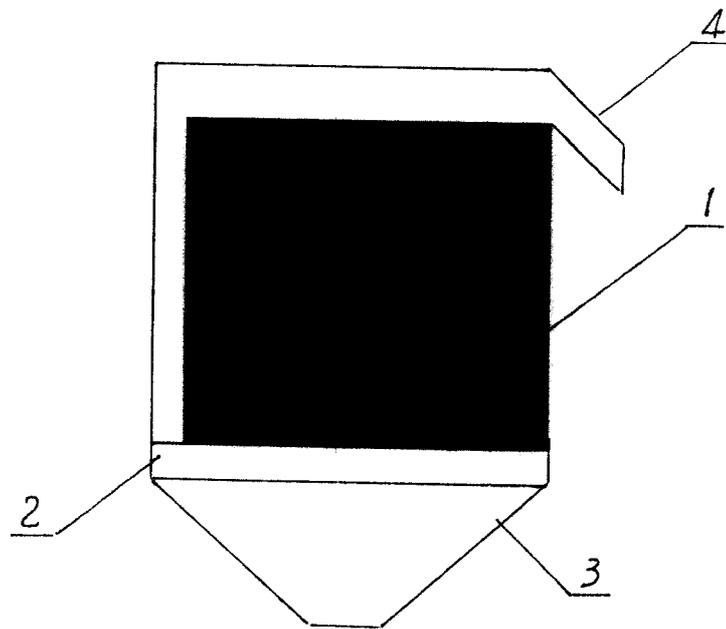


图 4 电解槽 B-B 剖面图