



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102616980 B

(45) 授权公告日 2013. 06. 12

(21) 申请号 201110441999. X

CN 101353196 A, 2009. 01. 28, 说明书第 2-4 页.

(22) 申请日 2011. 12. 26

CN 102010102 A, 2011. 04. 13, 说明书第 26-31 段.

(73) 专利权人 上海集惠环保科技发展有限公司
地址 201507 上海市奉贤区化学工业区环华路 1 号 210 室

单汝坤等. 三氯化铁处理含铬有机废水. 《水处理技术》. 2002, 第 28 卷 (第 5 期), 第 304-305 页.

(72) 发明人 马士龙 张伟军 王玉川 刘正华 谢炜

审查员 邹卫兵

(74) 专利代理机构 上海天翔知识产权代理有限公司 31224

代理人 吕伴

(51) Int. Cl.

C02F 9/14 (2006. 01)

C02F 101/22 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2005-177740 A, 2005. 07. 07, 实施例 1-8.

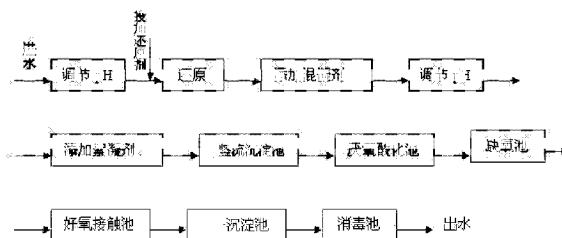
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种含铬高浓度有机废水的处理方法

(57) 摘要

本发明公开的一种含铬高浓度有机废水的处理方法,其首先是调节含铬高浓度有机废水 pH 值至 3~4, 然后加入还原剂来还原 Cr⁶⁺; 不断曝气搅拌反应; 然后在曝气搅拌情况下, 投加混凝剂, 连续曝气搅拌后, 将 pH 值调至 8 左右, 然后投加絮凝剂; 接着将处理的废水打入竖流沉淀池中沉淀; 竖流沉淀池出水进入厌氧酸化池进行厌氧酸化处理; 厌氧酸化池的出水进入缺氧池进行缺氧处理; 缺氧池出水进入好氧池进行好氧处理; 好氧池出水进入沉淀池沉淀, 沉淀池的出水进入消毒池进行消毒处理, 消毒后的出水达标排放。采用本发明的处理方法利处理含铬高浓度有机废水, 使总铬、六价铬、COD 分别达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918—2002) 一级 B 标准以上。



1. 一种含铬高浓度有机废水的处理方法,其特征在于,由如下步骤组成:

1]、将含铬高浓度有机废水泵入曝气池内,加 pH 调节剂调节含铬高浓度有机废水 pH 值至 3~4,然后按 Cr^{6+} 与还原剂 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 质量比为 1:30~60 的量投加固体 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 来还原 Cr^{6+} 或按 Cr^{6+} 与还原剂焦亚硫酸钠质量比为 1:5~8 的量投加固体焦亚硫酸钠来还原 Cr^{6+} ;投料完毕后,不断曝气搅拌反应 30min;然后在曝气搅拌情况下,按含铬高浓度有机废水体积百分比 1%投加重量百分比浓度为 10%的混凝剂,连续曝气搅拌 5min 后,用碱将 pH 值调至 8,然后按含铬高浓度有机废水体积百分比 1%投加重量百分比浓度为 0.1%絮凝剂,持续曝气搅拌 5min;

2]、将经步骤 1] 处理的废水打入竖流沉淀池中沉淀 2h;

3]、竖流沉淀池溢流水进入厌氧酸化池进行厌氧酸化处理 12 小时,厌氧酸化池溶解氧小于 0.2mg/l,竖流沉淀池的沉淀物进压滤机,出水进厌氧酸化池,滤饼焚烧;

4]、厌氧酸化的出水进入缺氧池进行缺氧处理 12 小时,缺氧池溶解氧小于 0.5mg/l;

5]、缺氧处理后的出水进入好氧池进行好氧处理 8 小时,好氧池溶解氧浓度为 3mg/l;

6]、好氧处理后的出水进入沉淀池沉淀 2 小时;

7]、沉淀池的出水进入消毒池进行消毒处理,消毒后的出水达标排放,沉淀池的的沉淀物进压滤机,出水消毒后排放,滤饼焚烧。

2. 如权利要求 1 所述的含铬高浓度有机废水的处理方法,其特征在于,所述步骤 1] 中,pH 调节剂为硫酸、石灰或液碱。

3. 如权利要求 1 所述的含铬高浓度有机废水的处理方法,其特征在于,所述步骤 1] 中,所述混凝剂为重量百分比浓度为 10%的 PAC 溶液或重量百分比浓度为 10%的 PFS 溶液。

4. 如权利要求 1 所述的含铬高浓度有机废水的处理方法,其特征在于,所述步骤 1] 中,所述碱为氢氧化钙或氢氧化钠。

5. 如权利要求 1 所述的含铬高浓度有机废水的处理方法,其特征在于,所述步骤 1] 中,所述絮凝剂为 PAM。

6. 如权利要求 1 所述的含铬高浓度有机废水的处理方法,其特征在于,所述步骤 7] 中,所述消毒处理选自氯气消毒、二氧化氯消毒、臭氧消毒或者紫外线消毒。

一种含铬高浓度有机废水的处理方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及有机废水处理技术领域，特别涉及一种含铬高浓度有机废水的处理方法。

背景技术：

[0002] 铬是生物体及微生物体所必须的微量金属元素之一，但超过一定量的铬会对人类和环境带来极大的压力并造成严重的危害。通常认为金属铬和二价铬无毒，三价铬毒性很小，危害最大的是六价铬的化合物。而含铬废水因为其危害性大、源头多样复杂备受业内学者关注。鉴于铬的危害性，世界各国对铬的排放形态和排放量都进行了严格的限制。国内对铬排放标准为：六价铬离子的浓度上限规定为 0.5mg/L，总铬含量不得超过 1.5mg/L。

[0003] 对六价铬的去除上，按作用机理来分类，含铬废水的处理方法大体可以分为物理法、化学法、生物法。

[0004] 物理法主要有：膜分离法、水泥基固化法和吸附法。其中膜分离法工业上应用的较为成熟的工艺有为电渗析、反渗透、超滤、液膜。膜分离法的优点是能量转化率高，装置简单，操作容易，易控制、分离效率高，缺点是耗电量大，膜的质量有待提高，前期投资及运行维修费用高。水泥基固化法是采用固化技术将有害的危险物转变为非危险物的处置办法，这样可避免废渣的有毒离子在自然条件下再次进入水体或土壤中，造成二次污染。当然，这样处理后的水泥固化块中的六价铬含量必须控制在一定范围内，并且要保证浸出率很低；吸附法是利用膨润土、累托石等吸附质吸附废水中的六价铬，但吸附质需要再生，而且价格昂贵。

[0005] 化学法主要有：还原沉淀法、电解还原法和光催化法。还原沉淀法是目前应用较为广泛的含铬废水处理方法。基本原理是在酸性条件下向废水中加入还原剂，将 Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} ，然后再加入石灰或氢氧化钠，使其在碱性条件下生成氢氧化铬沉淀，通过含铬沉淀器去除铬离子，还原沉淀法具有一次性投资小、运行费用低、处理效果好、操作管理简便的优点，因而得到广泛应用，但在采用此方法时，还原剂的选择是至关重要的一个问题；电解还原法主要原理是铁阳极在直流电作用下，不断溶解产生亚铁离子，在酸性条件下，将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} 。由于废水中的氢离子不断减少，因此 pH 值将不断上升， Cr^{3+} 在 pH 值为 7-10.5 之间时同氢氧根离子结合成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀，从而抑制了 pH 值上升，并使废水中的铬元素分离出来。电解还原法处理含铬废水效果稳定，操作管理简便，但需消耗电能、钢材，运转费用较高；因此这种方法应用并不十分广泛；光催化法是近年来在处理水中污染物方面发展起来的新方法，特别是利用半导体作催化剂处理水中有机污染物方面已有许多报道，以半导体氧化物 (ZnO/TiO_2) 为催化剂，利用太阳光光源对电镀含铬废水加以处理，经 90min 太阳光照 ($1182.5\text{w}/\text{m}^2$)，使六价铬还原成三价铬，再以氢氧化铬形式除去三价铬，铬的去除率较高。

[0006] 生物法治理含铬废水，国内外都是近年来开始的。国外研究学者对于生物法处理含铬废水的研究在各个方面取得了成效，包括发现、分离新的菌种，试用各种不同的反应

器,研究菌种去除铬的机理等。通过近些年来对生物法处理含铬废水的研究成果,可以看出,用微生物去除铬具有处理效率高、无二次污染的特点,但是,培养微生物通常要求较为苛刻的操作条件(例如,温度,pH值,溶解氧的控制及防止杂菌污染等),技术含量高,操作要求严格。

[0007] 现今对六价铬的去除运用最多的是化学还原沉淀法,控制好还原剂用量和 pH 调节完全可以实现六价铬和总铬达到排放标准,在除铬的同时虽然对废水中的 COD 有一定去除,但对高浓度有机废水出水的 COD 仍然很高,不能达到城市废水纳管标准,而对此类废水的进一步处理研究甚少。

发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题在于针对现有含铬高浓度有机废水的处理方法所存在的不足而提供一种新的含铬高浓度有机废水的处理方法,该处理方法利用各种工业组合专门处理此种废水,以使总铬、六价铬、COD 分别达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918—2002) 一级 B 标准以上。

[0009] 本发明所要解决的技术问题可以通过以下技术方案来实现:

[0010] 一种含铬高浓度有机废水的处理方法,其由如下步骤组成:

[0011] 1、将含铬高浓度有机废水泵入曝气池内,加 pH 调节剂调节含铬高浓度有机废水 pH 值至 3~4,然后按 Cr^{6+} 与还原剂 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 质量比为 1:30~60 的量投加固体 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 来还原 Cr^{6+} 或按 Cr^{6+} 与还原剂焦亚硫酸钠质量比为 1:5~8 的量投加固体焦亚硫酸钠来还原 Cr^{6+} ;投料完毕后,不断曝气搅拌反应 30 分钟;然后在曝气搅拌情况下,按含铬高浓度有机废水体积百分比 1% 投加重量百分比浓度为 10% 的混凝剂,连续曝气搅拌 5 分钟后,用碱将 pH 值调至 8,然后按含铬高浓度有机废水体积百分比 1% 投加重量百分比浓度为 0.1% 絮凝剂,持续曝气搅拌 5 分钟;

[0012] 2、将经步骤 1 处理的废水打入竖流沉淀池中沉淀 2 小时;

[0013] 3、竖流沉淀池溢流水进入厌氧酸化池进行厌氧酸化处理 12 小时,溶解氧小于 0.2mg/l,竖流沉淀池的沉淀物进压滤机,出水进厌氧酸化池,滤饼焚烧;

[0014] 4、厌氧酸化的出水进入缺氧池进行缺氧处理 15 小时,缺氧池溶解氧小于 0.5mg/l;

[0015] 5、缺氧处理后的出水进入好氧池进行好氧处理 8 小时,好氧池溶解氧浓度为 3mg/l;

[0016] 6、好氧处理后的出水进入沉淀池沉淀 2 小时;

[0017] 7、沉淀池的出水进入消毒池进行消毒处理,消毒后的出水达标排放,沉淀池的的沉淀物进压滤机,出水消毒排放,滤饼焚烧。

[0018] 在本发明的一个优选方案中,所述步骤 1 中,pH 调节剂为硫酸、石灰或液碱。

[0019] 在本发明的一个优选方案中,所述步骤 1 中,所述混凝剂为重量百分比浓度为重量百分比浓度为 10% 的 PAC 溶液或重量百分比浓度为 10% 的 PFS 溶液。

[0020] 在本发明的一个优选方案中,所述步骤 1 中,所述碱为氢氧化钙或氢氧化钠。

[0021] 在本发明的一个优选方案中,所述步骤 1 中,所述絮凝剂为 PAM。

[0022] 在本发明的一个优选方案中,所述步骤 7 中,所述消毒处理选自氯气消毒、二氧化

氯消毒、臭氧消毒或者紫外线消毒。

[0023] 采用本发明的处理方法利处理含铬高浓度有机废水,使总铬、六价铬、COD 分别达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918--2002) 一级 B 标准以上。

附图说明

[0024] 图 1 为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0025] 为了使本发明实现的技术手段、创作特征、达成目的与功效易于明白了解,下面结合具体图示,进一步阐述本发明。

[0026] 实施例 1

[0027] 以处理某钢厂产生的该类含铬高浓度有机废水为例来说明本发明,该钢厂产生的该类含铬高浓度有机废水为 500 吨 / 年,水质如表 1 所示 :

[0028] 表 1 :某钢厂废水水质 (除 pH 外,其他指标单位均为 mg/l)

[0029]

指标	pH	COD	TN	TP	Cr ⁶⁺
	7.97	15300	256.8		3.1

[0030] 经本实施例的处理方法处理后出水水质见表 2 :

[0031] 表 2 :出水水质 (除 pH 外,其他指标单位均为 mg/l)

[0032]

指标	pH	COD	TN	TP	Cr ⁶⁺
	6--9	≤ 60	≤ 30		≤ 0.02

[0033] 具体步骤如下

[0034] 1、将含铬高浓度有机废水泵入曝气池内,加硫酸调节含铬高浓度有机废水 pH 值至 3 ~ 4,然后按 Cr⁶⁺ 与还原剂 FeSO₄·7H₂O 质量比为 1 : 30 ~ 60 的量投加固体 FeSO₄·7H₂O 来还原 Cr⁶⁺ 或按 Cr⁶⁺ 与还原剂焦亚硫酸钠质量比为 1 : 5 ~ 8 的量投加固体焦亚硫酸钠来还原 Cr⁶⁺;投料完毕后,不断曝气搅拌反应 30 分钟;30 分钟后,在曝气搅拌情况下,按含铬高浓度有机废水体积百分比 1% 投加重量百分比浓度为 10% 的 PAC 溶液或 PFS 溶液,连续曝气搅拌 5 分钟后,用石灰或液碱将 pH 值调至 8 左右,然后按含铬高浓度有机废水体积百分比 1% 投加重量百分比浓度为 0.1% PAM,持续曝气搅拌 30 分钟;

[0035] 2、将经步骤 1 处理的废水打入竖流沉淀池中沉淀 2h;

[0036] 3、竖流沉淀池溢流水进入厌氧酸化池进行厌氧酸化处理 12 小时,酸化池溶解氧小于 0.2mg/l,竖流沉淀池的沉淀物进压滤机,出水进厌氧酸化池,滤饼焚烧;

[0037] 4、厌氧酸化的出水进入缺氧池进行缺氧处理 12 小时,缺氧池溶解氧小于 0.5mg/l;

[0038] 5、缺氧处理后的出水进入好氧池进行好氧处理 8 小时,溶解氧浓度为 3mg/l;

[0039] 6、好氧处理后的出水进入沉淀池沉淀 2 小时;

[0040] 7、沉淀池的出水进入消毒池进行消毒处理，消毒后的出水达标排放，沉淀池的的沉淀物进压滤机，出水消毒后排放，滤饼焚烧。消毒技术可采用氯气消毒、二氧化氯消毒、臭氧消毒或者紫外线消毒。

[0041] 实施例 2

[0042] 以处理某钢厂产生的该类含铬高浓度有机废水为例来说明本发明，该钢厂产生的该类含铬高浓度有机废水为 1500 吨 / 年，水质如表 1 所示：

[0043] 表 3 :某钢厂废水水质（除 pH 外，其他指标单位均为 mg/l）

[0044]

指标	pH	COD	TN	TP	Cr ⁶⁺
	4.69	7890	189.5	1.5	5

[0045] 经本实施例的处理方法处理后出水水质见表 2：

[0046] 表 4 :出水水质（除 pH 外，其他指标单位均为 mg/l）

[0047]

指标	pH	COD	TN	TP	Cr ⁶⁺
	6.98	55	30	0.8	0.05

[0048] 具体步骤如下

[0049] 1、将含铬高浓度有机废水泵入曝气池内，加 pH 调节剂调节含铬高浓度有机废水 pH 值至 3 ~ 4，然后按 Cr⁶⁺ 与还原剂 FeSO₄ · 7H₂O 质量比为 1 : 30 ~ 60 的量投加固体 FeSO₄ · 7H₂O 来还原 Cr⁶⁺ 或按 Cr⁶⁺ 与还原剂焦亚硫酸钠质量比为 1 : 5 ~ 8 的量投加固体焦亚硫酸钠来还原 Cr⁶⁺；投料完毕后，不断曝气搅拌反应 30 分钟；然后在曝气搅拌情况下，按含铬高浓度有机废水体积百分比 1% 投加重量百分比浓度为 10% 的混凝剂，连续曝气搅拌 5min 后，用碱将 pH 值调至 8，然后按含铬高浓度有机废水体积百分比 1% 投加重量百分比浓度为 0.1% 絮凝剂，持续曝气搅拌 5min；

[0050] 2、将经步骤 1 处理的废水打入竖流沉淀池中沉淀 2h；

[0051] 3、竖流沉淀池溢流水进入厌氧酸化池进行厌氧酸化处理 12 小时，酸化池溶解氧小于 0.2mg/l，竖流沉淀池的沉淀物进压滤机，出水进厌氧酸化池，滤饼焚烧；

[0052] 4、厌氧酸化的出水进入缺氧池进行缺氧处理 12 小时，缺氧池溶解氧小于 0.5mg/l；

[0053] 5、缺氧处理后的出水进入好氧池进行好氧处理 8 小时，溶解氧浓度为 3mg/l；

[0054] 6、好氧处理后的出水进入沉淀池沉淀 2 小时；

[0055] 7、沉淀池的出水进入消毒池进行消毒处理，消毒后的出水达标排放，沉淀池的的沉淀物进压滤机，出水消毒后排放，滤饼焚烧。消毒技术可采用氯气消毒、二氧化氯消毒、臭氧消毒或者紫外线消毒。

[0056] 实施例 3

[0057] 以处理某钢厂产生的该类含铬高浓度有机废水为例来说明本发明，该钢厂产生的该类含铬高浓度有机废水为 800 吨 / 年，水质如表 1 所示：

[0058] 表 3 :某钢厂废水水质（除 pH 外，其他指标单位均为 mg/l）

[0059]

指标	pH	COD	TN	TP	Cr ⁶⁺
	5.01	6585	169.5	0	6.8

[0060] 经本实施例的处理方法处理后出水水质见表 2：

[0061] 表 4：出水水质（除 pH 外，其他指标单位均为 mg/l）

[0062]

指标	pH	COD	TN	TP	Cr ⁶⁺
	7.85	26	15	0	0.05

[0063] 具体步骤如下

[0064] 1、将含铬高浓度有机废水泵入曝气池内，加 pH 调节剂调节含铬高浓度有机废水 pH 值至 3 ~ 4，然后按 Cr⁶⁺ 与还原剂 FeSO₄ · 7H₂O 质量比为 1 : 30 ~ 60 的量投加固体 FeSO₄ · 7H₂O 来还原 Cr⁶⁺ 或按 Cr⁶⁺ 与还原剂焦亚硫酸钠质量比为 1 : 5 ~ 8 的量投加固体焦亚硫酸钠来还原 Cr⁶⁺；投料完毕后，不断曝气搅拌反应 30min；然后在曝气搅拌情况下，按含铬高浓度有机废水体积百分比 1% 投加重量百分比浓度为 10% 的混凝剂，连续曝气搅拌 5min 后，用碱将 pH 值调至 8，然后按含铬高浓度有机废水体积百分比 1% 投加重量百分比浓度为 0.1% 絮凝剂，持续曝气搅拌 5min；

[0065] 2、将经步骤 1 处理的废水打入竖流沉淀池中沉淀 2h；

[0066] 3、竖流沉淀池溢流水进入厌氧酸化池进行厌氧酸化处理 12 小时，酸化池溶解氧小于 0.2mg/l，竖流沉淀池的沉淀物进压滤机，出水进厌氧酸化池，滤饼焚烧；

[0067] 4、厌氧酸化的出水进入缺氧池进行缺氧处理 12 小时，缺氧池溶解氧小于 0.5mg/l；

[0068] 5、缺氧处理后的出水进入好氧池进行好氧处理 8 小时，溶解氧浓度为 3mg/l；

[0069] 6、好氧处理后的出水进入沉淀池沉淀 2 小时；

[0070] 7、沉淀池的出水进入消毒池进行消毒处理，消毒后的出水达标排放，沉淀池的的沉淀物进压滤机，出水消毒后排放，滤饼焚烧。消毒技术可采用氯气消毒、二氧化氯消毒、臭氧消毒或者紫外线消毒。

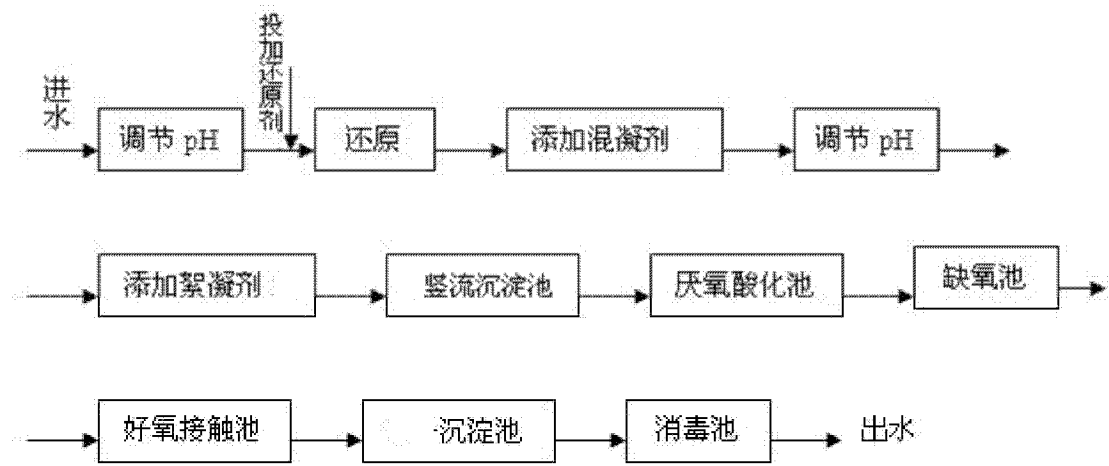


图 1