



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106673274 A

(43)申请公布日 2017.05.17

(21)申请号 201710005774.7

(22)申请日 2017.01.05

(71)申请人 江苏南大环保科技有限公司

地址 210046 江苏省南京市新港经济开发
区恒竞路27号

申请人 南京大学

(72)发明人 周宗远 吕路 张炜铭 张猛

汪林

(74)专利代理机构 南京知识律师事务所 32207

代理人 蒋海军

(51)Int.Cl.

C02F 9/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种基于催化铁还原耦合氧化的工业园区
废水预处理方法及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种基于催化铁还原耦合氧化的工业园区废水预处理方法及其应用,属于有机工业废水处理技术领域。本发明的工艺流程如下:“废水调节池→催化铁还原池→耦合氧化池→絮凝沉淀池”。本发明根据工业园区废水水质特点,采用了基于催化铁还原耦合氧化的处理技术,开发了“还原提升废水B/C和降低生物毒性与氧化消减生物抑制有机污染物成分”的工业园区废水预处理技术,能有显著提高废水可生化性,有效减少废水中有毒物质对微生物的毒害作用。本发明具有处理效果稳定、抗冲击能力强,为工业园区废水处理的达标排放、提标升级改造提供了良好的预处理技术保障,具体良好的推广应用前景。

1. 一种基于催化铁还原耦合氧化的工业园区废水预处理方法,其特征在于:其工艺流程如下:废水调节池→催化铁还原池→耦合氧化池→絮凝沉淀池→预处理出水;具体步骤为:

步骤一、废水调节池均匀废水水质和水量,调节池内pH控制6.5~8.5;

步骤二、将步骤一所得废水引入催化铁还原池中进行反应,催化铁还原池内填料为镀铜铁刨花;

步骤三、将步骤二处理出水引入耦合氧化池,投加双氧水氧化剂进行类芬顿氧化反应;

步骤四、将步骤三处理出水引入絮凝沉淀池,调节废水pH为7.0~9.0,再投加聚丙烯酰胺发生絮凝反应,经沉淀后的出水进行后续生化处理。

2. 根据权利要求1所述的一种基于催化铁还原耦合氧化的工业园区废水预处理方法,其特征在于:步骤一所述的调节池内水力停留时间控制在24h;调节池内采用穿孔曝气搅拌方式。

3. 根据权利要求1所述的一种基于催化铁还原耦合氧化的工业园区废水预处理方法,其特征在于:步骤二中控制水力停留时间为2~5h。

4. 根据权利要求1或3所述的一种基于催化铁还原耦合氧化的工业园区废水预处理方法,其特征在于:步骤二中所述的催化铁还原池内镀铜刨花填料堆积密度为 $0.3\sim 0.6\text{t}/\text{m}^3$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种基于催化铁还原耦合氧化的工业园区废水预处理方法,其特征在于:步骤二中的镀铜铁刨花采用化学置换的方式制备,镀铜率为0.15~0.35% (质量比)。

6. 根据权利要求1所述的一种基于催化铁还原耦合氧化的工业园区废水预处理方法,其特征在于:步骤三中控制水力停留时间30~90min。

7. 根据权利要求1或6所述的一种基于催化铁还原耦合氧化的工业园区废水预处理方法,其特征在于:步骤三中双氧水的投加量占所处理废水的质量比为0.10~0.25%。

8. 根据权利要求1所述的一种基于催化铁还原耦合氧化的工业园区废水预处理方法,其特征在于:步骤四中通过投加液碱或石灰水调节废水pH值;絮凝反应后的沉淀时间为1~2h。

9. 根据权利要求4所述的一种基于催化铁还原耦合氧化的工业园区废水预处理方法,其特征在于:步骤二中催化铁还原池底部采用空气搅拌的方式,控制催化铁还原池内曝气强度为 $5.0\sim 10.0\text{L}/\text{min}$ 。

10. 权利要求1中所述的一种基于催化铁还原耦合氧化的工业园区废水预处理方法在中浓、可生化性差的有毒有害难处理废水领域中的应用。

一种基于催化铁还原耦合氧化的工业园区废水预处理方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机工业废水处理技术领域,更具体地说,涉及一种基于催化铁还原耦合氧化的工业园区废水预处理方法及其应用。

背景技术

[0002] 近年来随着国家对环保问题的越来越重视,对工业园区污水处理厂出水水质要求及出水达标率日益严格,因此工业园区污水处理厂出水超标问题已经成为制约工业园区可持续发展的关键。开展工业园区废水处理技术的研究,对工业园区废水处理提供技术支持,为有效解决工业园区污水处理厂超标问题起至关重要的作用。

[0003] 工业园区废水主要来自园区企业处理达到接管标准的排水,园区工业企业的排水大都经过了生化处理,废水中可生化污染物基本已被降解完全,所剩成分基本为难降解物质和可生化性很差的生物代谢产物。工业园区废水最明显的特点是COD不高,一般情况下 $COD \leq 500mg/L$,但水质成分复杂、有毒有害物质(有机物、重金属等)繁多,可生化性差,且废水水质波动性较大,是一种典型的中浓、可生化性差的有毒有害难处理废水。

[0004] 目前,工业园区污水处理厂处理工艺主要借鉴于城市污水处理厂工艺,处理工艺一般为“水质调节单元+混凝沉淀单元+后续生化处理单元”,由于工业园区废水可生化性差、有毒有害污染物种类繁多和水质波动性较大,现有工业园区污水处理厂的“水质调节+混凝沉淀”预处理单元不能有效提升废水可生化性和降低废水生物毒性,且预处理抗冲击能力差,导致生化处理效果差且不稳定,加之生化系统抗冲击和抗毒性能力有限,经过几次冲击后常导致生化处理效果下降,甚至微生物大量解体、死亡的情况,从而导致最终出水超标。因此,如何提高工业园区废水预处理工艺的有效性,以提高废水可生化性、降低废水毒性和增强预处理系统稳定性和抗冲击性已成为工业园区废水处理重点关心的问题。

[0005] 催化铁还原处理技术是被广泛研究的一项废水预处理技术,该法主要基于金属腐蚀的电化学原理,在废水中形成原电池,以改变或破坏废水污染物结构,从而达到提高废水可生化性和降低废水生物毒性的目的。目前,催化铁还原处理技术主要应用于高浓、高毒的化工废水预处理(专利申请号200910307667.5“高浓度难降解有机废水的催化微电解组合工艺”)和与生物技术耦合强化预处理(专利申请号200810196051.0“催化铁还原与厌氧水解酸化协同预处理工业废水的方法”,专利申请号200910197531.3“催化铁内电解流化床预处理难降解废水方法”)。催化铁还原技术应用于高浓、高毒的化工废水预处理具有还原能力强,处理效果好的优势,但是存在以下缺陷:1)由于废水有毒、有害污染物浓度高,为获得良好的处理效果,往往需要在偏酸性条件下运行,这样会导致酸碱调节繁琐和运行费用;2)在偏酸性条件下运行催化铁填料消耗较快,导致运行费用较高;3)偏酸性条件下用于处理高浓、高毒化工废水的铁泥产生量较大,导致固废处置难度和费用高。与生物处理技术耦合能起到强化生物处理效果和节省空间的作用,但存在运行过程中不能灵活调节和对于水质波动大的废水抗波动能力差等问题。

[0006] 综合可知,应用于高浓、高毒化工废水预处理或与生物技术耦合强化预处理的催化铁还原处理技术均需要采取相应的技术改进措施,才能适用于工业园区废水处理,专利申请号201610149847.5“工业园区废水生物毒性的消除系统及方法”,该专利能有效消除工业园区废水的生物毒性,但预处理工艺较为复杂,投资高且运行费用偏高;专利申请号200910098283.7“工业园区的废水处理”,该专利预处理工艺简单、运行、操作方便灵活,但预处理工艺不能有效提高废水可生化性和降低废水生物毒性和抗冲击稳定性差。因此,对于水量大、水质成分复杂、水质波动较大、可生化性差的中浓度有毒、有害工业园区废水尚未有高效、经济、运行稳定、操作方便的预处理方法。

[0007] 中国专利申请号为201610008874.0,申请公布日为2016年6月8日的专利申请文件公开了一种高浓硝基苯类废水预处理装置及处理方法,该预处理装置依次由pH调节池、一体化全混零价铁反应池、类芬顿反应池和絮凝沉淀池组成,一体化全混零价铁反应池中投加有锰/铜催化铁体系复合材料,采用一体化全混零价铁反应池还原处理难降解有机物性能更强,长期运行不会板结。该专利为铸铁粉和负载制备的锰/铜复合材料组成的全混反应器,适用于大水量的工业园区废水的预处理,投资成本、运行费用相对偏高。

发明内容

[0008] 1. 要解决的问题

[0009] 针对现有的工业园区废水预处理存在酸碱调节繁琐、药剂用量大、铁泥产量大、运行不稳定等问题,本发明提供一种基于催化铁还原耦合氧化的工业园区废水预处理方法及其应用,一来利用催化铁还原作用提升废水可生化性和降低废水生物毒性;二来利用耦合强氧化作用将废水中的难降解大分子污染物开环断链为宜生物降解的小分子,进一步提升废水可生化性;能够有效提高工业园区废水可生化性和降低废水生物毒性。

[0010] 2. 技术方案

[0011] 为了解决上述问题,本发明所采用的技术方案如下:

[0012] 一种基于催化铁还原耦合氧化的工业园区废水预处理方法,其工艺流程如下:废水调节池→催化铁还原池→耦合氧化池→絮凝沉淀池→预处理出水;具体步骤为:

[0013] 步骤一、废水调节池均匀废水水质和水量,调节池内pH控制6.5~8.5;

[0014] 步骤二、将步骤一所得废水引入催化铁还原池中进行反应,催化铁还原池内填料为镀铜铁刨花;

[0015] 步骤三、将步骤二处理出水引入耦合氧化池,投加双氧水氧化剂进行类芬顿氧化反应;

[0016] 步骤四、将步骤三处理出水引入絮凝沉淀池,调节废水pH为6.5~8.5,再投加聚丙烯酰胺发生絮凝反应,经沉淀后的出水进行后续生化处理。

[0017] 更进一步地,步骤一所述的调节池内水力停留时间控制在24h;调节池内采用穿孔曝气搅拌方式。

[0018] 更进一步地,步骤二中控制水力停留时间为2~5h。

[0019] 更进一步地,步骤二中所述的催化铁还原池内镀铜铁刨花填料堆积密度为0.3~0.6t/m³。

[0020] 更进一步地,步骤二中催化铁还原池底部采用空气搅拌的方式,控制催化铁还原

池内曝气强度为5.0~10.0L/min。

[0021] 更进一步地,步骤二中的镀铜铁刨花采用化学置换的方式制备,镀铜率为0.15~0.5%(质量比)。

[0022] 更进一步地,步骤三中控制水力停留时间30min~90min。

[0023] 更进一步地,步骤三中双氧水的投加量占所处理废水的质量比为0.1~0.5%。

[0024] 更进一步地,步骤四中通过投加液碱或石灰水调节废水pH值;絮凝反应后的沉淀时间为1~2h。

[0025] 上述的一种基于催化铁还原耦合氧化的工业园区废水预处理方法在中浓、可生化性差的有毒有害难处理废水领域中的应用。

[0026] 3.有益效果

[0027] 相比于现有技术,本发明的有益效果为:

[0028] (1)本发明提供的一种基于催化铁还原耦合氧化的工业园区废水预处理方法,将催化铁还原耦合氧化技术应用于工业园区废水预处理,一来利用催化铁还原作用提升废水可生化性和降低废水生物毒性;二来利用耦合强氧化作用将废水中的难降解大分子污染物开环断链为宜生物降解的小分子,进一步提升废水可生化性;能够有效提高工业园区废水可生化性和降低废水生物毒性;

[0029] (2)本发明利用化学置换的方法形成铜催化铁还原体系,发挥了阴极铜的电化学催化作用,提高了阳极铁的还原能力,在常温和中性条件下就能很好的发挥还原作用,有效消减硝基类、杂环类、氯系类和重金属等多种污染物的生物毒物和提高废水可生化性;

[0030] (3)本发明的耦合氧化反应利用催化铁还原反应生成的新生态 Fe^{2+} 与 H_2O_2 形成类芬顿氧化,对中低浓的工业园区废水中难降解大分子污染物实现开环断链,且无需外加酸调pH和亚铁盐,运行费用低;

[0031] (4)本发明催化铁还原耦合氧化处理工艺无需在酸性条件下运行,还原铁填料消耗小,且无需外加亚铁盐,使工业园区废水预处理运行过程中固废产生量少,固废处置费用低;

[0032] (5)本发明采用基于催化铁还原耦合氧化的处理技术,开发了“还原提升废水B/C和降低生物毒性与氧化消减生物抑制有机污染物成分”的工业园区废水预处理技术,对工业园区废水可生化性的改善、生物毒性降低和色度等处理效果明显,抗冲击能力强,运行稳定;

[0033] (6)本发明技术成熟、运行费用低,对工业园区废水后续生化处理和最终出水稳定达标提供了有力的技术支撑;在工业园区废水预处理方面具有广泛的应用前景;

[0034] (7)本发明以铁刨花(机械加工厂的废料资源化利用,价格低、来源广)化学镀铜得到高效的催化材料,组成的填料床,对废水进行还原反应,在常温和中性条件下就能很好的发挥还原作用,废水处理效果非常显著。

具体实施方式

[0035] 下面结合具体实施例对本发明进一步进行描述。

[0036] 实施例1

[0037] 江苏某工业园区主要为印染、精细化工企业,本发明实施例的园区废水预处理量

按15000m³/d设计,废水具有高生物抑制毒性、可生化性差、水质波动较大等特点,具体原废水水质见表1。废水经预处理后进入后续生化 and 深度处理单元,最终处理出水达标排放至自然水体。

[0038] 1) 园区工业废水首先收集至废水调节池,调节池停留时间为24h,采用穿孔管曝气搅拌的方式进行均质,控制池内pH在6.5~8.5。

[0039] 2) 调节池废水经泵提升至催化铁还原池,池内填料为镀铜铁刨花,镀铜率0.15% (质量比) 制备方法为根据镀铜率配置一定浓度的硫酸铜溶液,将铁刨花置于配置好的硫酸铜溶液进行1.0h的化学置换镀铜,通过原子吸收分光光度法测溶液中的铜离子,未检出铜离子则表明镀铜过程已完成。催化铁还原池内填料装填密度为0.3t/m³,催化铁还原池反应停留时间为2.5h,每3个月补充一次消耗量;运行过程中控制曝气强度5.0L/min。

[0040] 3) 催化铁还原池出水自流至耦合氧化池,耦合氧化池反应停留时间为30min,双氧水投加量为废水质量的0.1%;耦合氧化池内投加双氧水氧化剂与催化铁还原池溶出的亚铁离子形成类芬顿氧化。

[0041] 4) 耦合氧化池出水自流进入絮凝沉淀池,采用NaOH或石灰水调节pH至7~9,采用聚丙烯酰胺作为助凝剂,投加量为10mg/L,沉淀时间为1.5h。

[0042] 5) 絮凝沉淀池出水经后续生化处理及深度处理后出水稳定达到城镇污水处理厂一级B标准。

[0043] 表1本发明实施例运行效果一览表

[0044]

名称指标	pH	COD (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	B/C	EC _{50,48h} (V/V,%)
原废水	6~8	≤500	≤48	≤0.096	≤8.5
催化铁反应池出水	7~8	400~450	55~60	0.12~0.15	≥40.6
絮凝沉淀池出水	7~9	≤350	≥70	≥0.20	≥68.4

[0045] 由表1运行效果一览表数据可知,该实施例废水经本发明处理后,废水B/C由0.096提升至0.20以上,表明废水可生化性得到有效提高;EC_{50,48h}(V/V,%)由8.5提升至68.4以上,表明废水生物毒性得到有效消减。同时,该实施例的吨废水处理费用约0.30元。

[0046] 实施例2

[0047] 江苏某化工园区主要为医药、染料和化工企业,本发明实施例的园区废水预处理量按30000m³/d设计,废水具有高生物抑制毒性、可生化性差、水质波动较大等特点,具体原废水水质见表2。废水经预处理后进入后续生化 and 深度处理单元,最终处理达标后排放至自然水体。

[0048] 1) 园区工业废水首先收集至废水调节池,调节池停留时间为24h,采用穿孔搅拌进行均质,控制池内pH在6.5~8.5。

[0049] 2) 调节池废水经泵提升至催化铁还原池,池内填料为镀铜铁刨花,镀铜率0.25%。(质量比) 制备方法为根据镀铜率配置一定浓度的硫酸铜溶液,将铁刨花置于配置好的硫酸铜溶液进行1.0h的化学置换镀铜,通过原子吸收分光光度法测溶液中的铜离子,未检出铜离子则表明镀铜过程已完成,催化铁还原池内填料装填密度为0.5t/m³,催化铁还原池反应

停留时间为4.0h,每3个月补充一次消耗量;运行过程中控制曝气强度8.0L/min。

[0050] 3) 催化铁还原池出水自流至耦合氧化池,耦合氧化池反应停留时间为60min,双氧水投加量为0.18‰。

[0051] 4) 耦合氧化池出水自流进入絮凝沉淀池,采用NaOH或石灰水调节pH至7~9,采用聚丙烯酰胺作为助凝剂,投加量为12mg/L,沉淀时间为2.0h。

[0052] 5) 絮凝沉淀池出水经后续生化处理及深度处理后出水稳定达到城镇污水处理厂一级A标准。

[0053] 表2本发明实施例运行效果一览表

[0054]

名称指标	pH	COD (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	B/C	EC _{50, 48h} (v/v,%)
原废水	6~9	≤500	≤40	≤0.08	≤7.4
催化铁反应池出水	7~8	400~430	50~55	0.11~0.14	≥35.8
絮凝沉淀池出水	7~9	≤320	≥65	≥0.20	≥64.4

[0055] 由表2运行效果一览表数据可知,该实施例废水经本发明处理后,废水B/C由0.08提升至0.20以上,表明废水可生化性得到有效提高;EC_{50, 48h}(v/v,%)由7.4提升至64.4以上,表明废水生物毒性得到有效消减。同时,该实施例的吨废水处理费用约0.36元。

[0056] 实施例3

[0057] 江苏某工业园区主要为医药、农药、化工企业,本发明实施例的园区废水预处理量按20000m³/d设计,废水具有高生物抑制毒性、可生化性差、水质波动较大等特点,具体原废水水质见表3。废水经预处理后进入后续生化和深度处理单元,最终处理出水达标排放至自然水体。

[0058] 1) 园区工业废水首先收集至废水调节池,调节池停留时间为24h,采用穿孔搅拌进行均质,控制池内pH在6.5~8.5。

[0059] 2) 调节池废水经泵提升至催化铁还原池,池内填料为镀铜铁刨花,镀铜率0.35%。(质量比)制备方法为根据镀铜率配置一定浓度的硫酸铜溶液,将铁刨花置于配置好的硫酸铜溶液进行1.0h的化学置换镀铜,通过原子吸收分光光度法测溶液中的铜离子,未检出铜离子则表明镀铜过程已完成。催化铁还原池内填料装填密度为0.6t/m³,催化铁还原池反应停留时间为5.0h,每3个月补充一次消耗量;运行过程中控制曝气强度10.0L/min。

[0060] 3) 催化铁还原池出水自流至耦合氧化池,耦合氧化池反应停留时间为90min,双氧水投加量为0.25‰。

[0061] 4) 耦合氧化池出水自流进入絮凝沉淀池,采用NaOH或石灰水调节pH至7~9,采用聚丙烯酰胺作为助凝剂,投加量为15mg/L,沉淀时间为2.0h。

[0062] 5) 絮凝沉淀池出水经后续生化处理及深度处理后出水稳定达到城镇污水处理厂一级B标准。

[0063] 表3本发明实施例运行效果一览表

[0064]

名称指标	pH	COD (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	B/C	EC _{50, 48h} (V/V,%)
原废水	6~9	≤500	≤35	≤0.07	≤6.6
催化铁反应池出水	7~8	400~450	50~55	0.11~0.15	≥34.6
絮凝沉淀池出水	7~9	≤320	≥60	≥0.185	≥62.5

[0065] 由表3运行效果一览表数据可知,该实施例废水经本发明处理后,废水B/C由0.08提升至0.20以上,表明废水可生化性得到有效提高;EC_{50, 48h} (V/V,%)由6.6提升至62.5以上,表明废水生物毒性得到有效消减。同时,该实施例的吨废水处理费用约0.48元。

[0066] 实施例1~3所述的一种基于催化铁还原耦合氧化的工业园区废水预处理方法,利用了铁刨花化学置换镀铜,制备方便简单、经济,耦合强氧化单元,工艺简单、易操作。催化铁还原通过利用阴极铜的电化学催化作用,提高了阳极铁的还原能力,在常温和中性条件下就能很好的发挥还原作用,有效消减硝基类、杂环类、氯系类和重金属等多种污染物,后续耦合强氧化单元将废水中的难降解大分子污染物开环断链为宜生物降解的小分子,本发明可有效提高工业园区废水可生化性和消减废水生物毒性。应用于工业园区废水的预处理,预处理效果明显,处理费用低,吨水预处理费用约0.3~0.5元,具有极强的应用前景。