



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102010107 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 28

(21) 申请号 201010605706. 2

CN 1061201 A, 1992. 05. 20,

(22) 申请日 2010. 12. 24

CN 1830841 A, 2006. 09. 13,

(73) 专利权人 波鹰(厦门) 科技有限公司  
地址 361022 福建省厦门市集美区杏西路  
42 号之一(炼胶车间)

US 4031006 A, 1977. 06. 21,

CN 1821128 A, 2006. 08. 23,

审查员 李波

(72) 发明人 张世文 纪锡和 方宏达 王峰  
潘美平

(74) 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所  
35200

代理人 马应森

(51) Int. Cl.

C02F 9/14 (2006. 01)

C02F 1/52 (2006. 01)

C02F 1/24 (2006. 01)

C02F 1/461 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101085694 A, 2007. 12. 12,

CN 101665311 A, 2010. 03. 10,

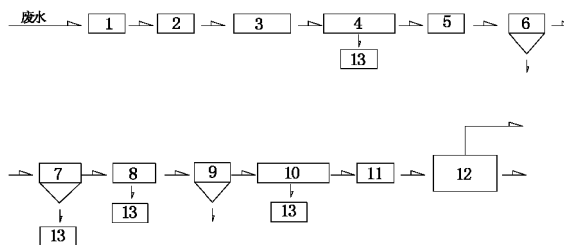
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种制革废水处理循环利用装置及其方法

(57) 摘要

一种制革废水处理循环利用装置及其方法, 涉及一种制革废水处理。提供一种 COD<sub>Cr</sub> 去除率高、化学药剂消耗少、产生污泥少、处理比较彻底、水回用率高的基于催化电解和生化技术的制革废水处理循环利用装置及其方法。装置设有粗格栅过滤机、调节池、水力筛、脱硫反应池、纳米催化电解机、絮凝反应池、沉淀池、气浮装置、生化池、二沉池、二次纳米催化电解机、过滤器和压滤机。具体步骤包括脱硫、纳米催化电解、絮凝、生化处理、二次催化电解、过滤。



1. 一种制革废水处理循环利用装置,其特征在於设有粗格栅过滤机、调节池、水力筛、脱硫反应池、纳米催化电解机、絮凝反应池、沉淀池、气浮装置、生化池、二沉池、二次纳米催化电解机、过滤器和压滤机;

粗格栅过滤机的废水入口外接综合废水源,粗格栅过滤机的过滤废水出口接调节池的入口,水力筛的入口接调节池的废水出口,脱硫反应池的入口接水力筛的出口,脱硫反应池的沉淀出口经管道和泵接压滤机,纳米催化电解机的入口接脱硫反应池的废水出口,纳米催化电解机的出口接絮凝反应池的入口,絮凝反应池的出口接沉淀池的入口,沉淀池的沉淀出口经管道和泵接压滤机,沉淀池的废水出口接气浮装置的入口,气浮装置的渣出口经管道和泵接压滤机,气浮装置的废水出口经泵接生化池,生化池的出口接二沉池的入口,二沉池的生化处理后废水出口接二次纳米催化电解机的入口,二沉池的沉淀出口经管道和泵接压滤机,二次纳米催化电解机的废水出口接过滤器的入口,过滤器的出水口接回用水水池,压滤机的滤液出口接生化池入口,压滤机的滤渣经传送带接污泥池。

2. 如权利要求 1 所述的一种制革废水处理循环利用装置,其特征在於所述气浮装置的渣出口设在气浮装置上部,所述气浮装置的废水出口设在气浮装置下部;所述二沉池的生化处理后废水出口设在二沉池上部的,所述二沉池的沉淀出口设在二沉池底部。

3. 如权利要求 1 所述的一种制革废水处理循环利用装置,其特征在於所述纳米催化电解机的阳极是以钛为基板在其表面覆盖有晶粒为 15 ~ 32nm 的纳米催化涂层的惰性电极,所述纳米催化电解机的阴极为铁阴极、铝阴极、不锈钢阴极或锌阴极。

4. 制革废水处理循环利用方法,其特征在於,采用如权利要求 1 所述的一种制革废水处理循环利用装置,所述方法包括如下步骤:

1) 脱硫

制革综合废水进入粗格栅过滤机过滤,除去大颗粒固体物后流入调节池混合,再将调节池的废水泵入水力筛过滤脱毛发杂质后流入脱硫反应池,加入硫酸亚铁溶液,脱硫,分离成硫化铁污泥和脱硫废水;

2) 纳米催化电解

将经步骤 1) 脱硫处理的废水泵入纳米催化电解机电解;

3) 絮凝

将经步骤 2) 纳米催化电解机电解处理后的废水流入絮凝反应池,向絮凝反应池中加入已配制好的絮凝剂、助凝剂和气浮剂,进行絮凝反应后进入沉淀池进行分离,沉淀池下部沉淀经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥,沉淀池上部废水流入气浮装置进行气浮分离,气浮装置上部分离的渣经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥,滤液经管道流入生化池,气浮装置下部的废水泵入生化池中;

4) 生化处理

将经过步骤 3) 絮凝的气浮装置下部的废水泵入生化池中,经过好氧或厌氧+好氧的处理,再经二沉池沉淀分离,二沉池上部流出生化处理废水,二沉池底部的沉淀经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥,滤液经管道流入生化池,经过生化处理,从二沉池沉淀分离得生化处理废水;

5) 二次催化电解

将二沉池上部流出的生化处理废水送入二次纳米催化电解机电解;

6) 过滤

将二次催化电解机机电解所得废水经过滤器过滤,除去固体杂质得回用水。

5. 如权利要求 4 所述的制革废水处理循环利用方法,其特征在于在步骤 1),所述脱硫是先测定废水中负二价硫的当量浓度,然后按 1 : 1.1 的量加入硫酸亚铁溶液,脱硫,分离成硫化铁污泥和脱硫废水。

6. 如权利要求 4 所述的制革废水处理循环利用方法,其特征在于在步骤 2) 中,所述电解的工作电压为 2 ~ 500V,两电极间的电压为 2 ~ 8V,电解密度为 10 ~ 300mA/cm<sup>2</sup>,保持废水在纳米催化电解机中的停留时间为 5 ~ 15min。

7. 如权利要求 4 所述的制革废水处理循环利用方法,其特征在于在步骤 3) 中,所述絮凝剂采用硫酸亚铁、硫酸铁、硫酸铝、氯化铝、聚铝、氯化铁、聚合硫酸铁中的一种,所述助凝剂采用石灰或聚丙烯酰胺,所述气浮剂采用聚丙烯酰胺。

8. 如权利要求 4 所述的制革废水处理循环利用方法,其特征在于在步骤 5) 中,所述电解的工作电压为 2 ~ 400V,两电极间的电压为 2 ~ 8V,电流密度为 10 ~ 300mA/cm<sup>2</sup>,废水在电解机内的停留时间为 2 ~ 6min。

9. 如权利要求 4 所述的制革废水处理循环利用方法,其特征在于在步骤 6) 中,所述过滤器采用砂滤机、多介质过滤机或微滤膜系统。

## 一种制革废水处理循环利用装置及其方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种制革废水处理,尤其是涉及一种基于纳米催化电解技术和生化技术的制革废水处理循环利用方法。

### 背景技术

[0002] 据统计,我国制革行业每年向环境排放废水达 10000 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,可见,制革工业不仅每年消耗大量的淡水资源,同时也排放了大量的废水,对人类健康和整个社会的可持续发展造成了严重威胁。因此应加大制革废水的治理力度,开展制革废水处理和回用无论是从节约淡水资源角度还是从环保角度而言都是十分必要的,具有重要的现实意义和战略意义。

[0003] 制革工业排放的废水存在有机污染浓度高、悬浮物质多、水量大、废水成份复杂等问题,其中含有有毒物质硫与铬。按照生产工艺过程,制革工业废水由七部分组成:高浓度氯化物的原皮洗涤水和酸浸水、含石灰与硫化钠的强碱性脱毛浸灰废水、含三价铬的兰色铬鞣废水、含丹宁与没食子酸的茶褐色植鞣废水、含油脂及其皂化物的脱脂废水、加脂染色废水和各工段冲洗废水。其中,以脱脂废水,脱毛浸灰废水、铬鞣废水污染最为严重。

[0004] (1) 脱脂废水:我国猪皮生产占制革生产的 80%,在猪皮生产的脱脂废水中,油脂含量高达 10000 (mg/L),  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  20000 (mg/L)。油脂废水占总废水 4%,但油脂废水的耗氧负荷却占到总负荷的 30%~40%。

[0005] (2) 脱毛浸灰废水:脱毛浸灰废水是硫化物的污染源。废水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  20000~40000 (mg/L),  $\text{BOD}_5$  4000 (mg/L), 硫化钠 1200~1500 (mg/L), pH 为 12, 脱毛浸灰废水占总废水的 10%,而耗氧负荷占总负荷 40%。

[0006] (3) 铬鞣废水:铬鞣废水是三价铬的污染源。铬鞣过程,铬盐的附着率 60%~70%,即有 30%~40%的铬盐进入废水。铬鞣度水  $\text{Cr}^{3+}$  3000~4000 (mg/L),  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  10000 (mg/L),  $\text{BOD}_5$  2000 mg/L。

[0007] 传统的制革废水处理技术是将各工序废水收集混合,一起纳入污水处理系统,但由于废水中含有大量的硫化物和铬离子,极易对微生物产生抑制作用。所以目前比较合理的是“原液单独处理、综合废水统一处理”的工艺路线,将脱脂废水、浸灰脱毛废水、铬鞣废水分别进行处理并回收有价值的资源,然后与其它废水混合统一处理。

[0008] 制革厂的各路废水集中后,称为制革综合废水,制革废水中有机物含量及硫化物、铬化物含量高,耗氧量大,其废水的污染情况十分严重,主要表现在以下几个方面:

[0009] (1) 色度:皮革废水色度较大,主要由植鞣、染色、铬鞣和灰碱废液造成;

[0010] (2) 碱性:皮革废水总体上呈碱性,综合废水 pH 值在 8~12 之间。其碱性主要来自于脱毛等工序用的石灰、烧碱和硫化钠;

[0011] (3) 硫化物:制革废水中的硫化物主要来自于灰碱法脱毛废液,少部分来自于硫化物助软的浸水废液及蛋白质的分解产物。含硫废液遇酸易产生  $\text{H}_2\text{S}$  气体,含硫污泥在厌

氧条件下也会释放出  $H_2S$  气体；

[0012] (4) 铬离子：制革废水中的铬离子主要以  $Cr^{3+}$  形态存在，含量一般在  $100 \sim 3000mg/L$ 。通常是先经过中和沉淀，过滤后汇入综合废水池中；

[0013] (5) 有机污染物：制革废水中蛋白质等有机物含量较高，又含有一定的还原性物质，所以  $BOD_5$  和  $COD_{Cr}$  很高。

[0014] 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综合废水 pH 在  $8 \sim 12$  之间，色度、 $COD_{Cr}$ 、SS、 $BOD_5$  浓度都很高，有毒、有害物质及盐类的浓度也很高，制革行业综合废水水质（测试平均值）参见表 1。

[0015] 表 1

[0016]

pH	色度（倍）	$COD_{Cr}$	SS	$NH_3-N$	$S^{2-}$	Cr	$BOD_5$
$8 \sim 12$	$500 \sim 3500$	$3000 \sim 4000$	$2000 \sim 4000$	$250 \sim 300$	$50 \sim 100$	$100 \sim 3000$	$1500 \sim 2000$

[0017] 注：单位除 pH、色度外其余均为  $mg/L$

[0018] 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。由于单一的处理方法很难达到效果，在实际运用中，通常是根据要处理废水的实际情况，将几种方法结合使用。黄振雄介绍了广东某皮革厂采用絮凝沉淀 + 活性污泥法 + 接触氧化法组合工艺处理制革废水，自 2003 年 12 月投产至今处理效果稳定，进水  $COD_{Cr}$  为  $3000 \sim 3500mg/L$  时，出水  $COD_{Cr}$  约  $40mg/L$ ，各项出水指标均达到广东省地方标准（DB44/26-2001）一级标准。张杰等应用序批式活性污泥法（SBR）对河南某制革厂的废水进行处理。首先采用物化法除去废水中的大量有毒物质和部分有机物，再经过 SBR 法生化降解可溶性有机物。设计日处理量为  $800m^3$ ，当进水  $COD_{Cr}$  在  $2500mg/L$  时，出水  $COD_{Cr}$  在  $100mg/L$  左右，远低于国标二级标准（ $COD_{Cr} < 300mg/L$ ），该工程的运行成本为  $0.8$  元/吨。运行结果表明，用 SBR 工艺处理制革废水，对水质变化的适应性好，耐负荷冲击能力强，尤其适合制革废水相对集中排放及水质多变的特点。而且，SBR 处理工艺投资较省，运行成本较一般活性污泥法低。贾秋平等采用涡凹气浮 + 二段接触氧化工艺，对沈阳市某制革厂的废水处理设施进行改造，不仅使处理后的废水达到排放要求，提高了处理能力和效果，而且回收了  $80\%$  以上的  $Cr^{3+}$ ，使处理后的废水部分回用。在进水  $COD$   $3647mg/L$  时，经本工艺处理后，出水  $COD_{Cr}$  浓度为  $77mg/L$ ，低于辽宁省《DB21-60-89》新扩改二级标准（ $COD_{Cr} < 100mg/L$ ）。杨建军、高忠柏介绍了辛集市试炮营制革小区采用物化 + 氧化沟工艺，对原有射流曝气污水处理系统进行改造和扩容，改造后的处理水量增至  $4800m^3/d$ ，可对进水  $COD_{Cr}$  为  $6100mg/L$  左右的废水进行有效处理。实际运行表明，该改造工艺的处理效率较高，出水水质达到国家《污水综合排放标准》二级标准。陶如钧介绍好浙江某制革工业区采用混凝沉淀 + 水解酸化 + CAST 工艺，对来自于准备、鞣制和其它湿加工工段的综合废水进行处理。设计最大进水流量  $6000m^3/d$ ，废水中的硫离子通过预曝气，并在反应池加  $FeSO_4$  和助凝剂 PAC，从而沉淀去除， $Cr^{3+}$  通过在反应池中与 NaOH 发生沉淀反应而去除。生化处理采用兼氧和好氧相结合的工艺，兼氧采用接触式水解酸化工艺，可提高废水的可生化性，同时去除部分  $COD_{Cr}$  和 SS。好氧采用 CAST 工艺为改良的 SBR 工艺，具有有机物去除率高、抗冲击负荷能力强等特点。孙亚兵等人在中国专利 CN100371268C 公开一种采用

电解处理制革废水的方法,处理后的废水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  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,对大肠杆菌的灭杀率达 99%以上,但是,这一方法存在阳极消耗量多,能耗高。

[0019] 综上所述,现有的方法不仅存在材料消耗多、污泥排放量大,废水处理都没有达到工业废水中水回用标准,废水排放多,水资源浪费大,成本高,而且操作复杂,容易带来二次污染、难以推广应用等一系列问题,故急需一种原材料消耗少、污泥排放量小、废水经过处理后能够进行中水回用且成本低、操作简易的新废水处理方法,以利于降低皮革生产中的单位产品物料消耗,节约淡水资源,保护环境。

## 发明内容

[0020] 本发明的目的是针对现有的制革废水存在化学药剂消耗多、污泥排放量大、废水处理达不到工业废水回用标准、废水排放多、水资源浪费大、成本高、操作复杂以及容易带来二次污染等缺点,提供一种  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率高、化学药剂消耗少、产生污泥少、处理比较彻底、水回用率高的基于催化电解和生化技术的制革废水处理循环利用装置及其方法。

[0021] 本发明所述制革废水是指汇集各工段排放的混合废水,称为综合废水。

[0022] 本发明所述制革废水处理循环利用装置设有粗格栅过滤机、调节池、水力筛、脱硫反应池、纳米催化电解机、絮凝反应池、沉淀池、气浮装置、生化池、二沉池、二次纳米催化电解机、过滤器和压滤机;粗格栅过滤机的废水入口外接综合废水源,粗格栅过滤机的过滤废水出口接调节池的入口,水力筛的入口接调节池的废水出口,脱硫反应池的入口接水力筛的出口,脱硫反应池的沉淀出口经管道和泵接压滤机,纳米催化电解机的入口接脱硫反应池的废水出口,纳米催化电解机的出口接反应池的入口,反应池的出口接沉淀池的入口,沉淀池的沉淀出口经管道和泵接压滤机,沉淀池的废水出口接气浮装置的入口,气浮装置的渣出口经管道和泵接压滤机,气浮装置的废水出口经泵接生化池,生化池的出口接二沉池的入口,二沉池的生化处理后废水出口接二次纳米催化电解机的入口,二沉池的沉淀出口经管道和泵接压滤机,二次纳米催化电解机的废水出口接过滤器的入口,过滤器的出水口接回用水水池,压滤机的滤液出口接生化池入口,压滤机的滤渣经传送带接污泥池。

[0023] 所述气浮装置的渣出口可设在气浮装置上部,所述气浮装置的废水出口可设在气浮装置下部;所述二沉池的生化处理后废水出口可设在二沉池上部的,所述二沉池的沉淀出口可设在二沉池底部。

[0024] 所述纳米催化电解机的阳极可为以钛为基板在其表面覆盖有晶粒为 15~32nm 的纳米催化涂层的惰性电极,所述纳米催化电解机的阴极可为铁、铝、不锈钢或锌等阴极。

[0025] 本发明所述制革废水处理循环利用方法包括如下步骤:

[0026] 1) 脱硫

[0027] 制革综合废水进入粗格栅过滤机过滤,除去大颗粒固体物后流入调节池混合,再将调节池的废水泵入水力筛过滤脱毛发等杂质后流入脱硫反应池,加入硫酸亚铁溶液,脱硫,分离成硫化铁污泥和脱硫废水;

[0028] 在步骤 1),所述脱硫可先测定废水中负二价硫的当量浓度,然后按 1:1.1 的量加入硫酸亚铁溶液,脱硫,分离成硫化铁污泥和脱硫废水。

[0029] 2) 纳米催化电解

[0030] 将经步骤 1) 脱硫处理的废水泵入纳米催化电解机电解；

[0031] 在步骤 2) 中, 所述电解的工作电压可为 2 ~ 500V, 两电极间的电压可为 2 ~ 8V, 电解密度可为 10 ~ 300mA/cm<sup>2</sup>, 保持废水在纳米催化电解机中的停留时间可为 5 ~ 15min。

[0032] 3) 絮凝

[0033] 将经步骤 2) 纳米催化电解机电解处理后的废水流入反应池, 向反应池中加入已配制好的絮凝剂、助凝剂和气浮剂, 进行絮凝反应后进入沉淀池进行分离, 沉淀池下部沉淀经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥, 沉淀池上部废水流入气浮装置进行气浮分离, 气浮装置上部分离的渣经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥, 滤液经管道流入生化池, 气浮装置下部的废水泵入生化池中；

[0034] 在步骤 3) 中, 所述絮凝剂可采用硫酸亚铁、硫酸铁、聚铁、硫酸铝、氯化铝、聚铝、氯化铁、聚合硫酸铁等中的一种, 所述助凝剂可采用石灰或聚丙烯酰胺 (PAM) 等, 所述气浮剂可采用聚丙烯酰胺 (PAM) 等。

[0035] 4) 生化处理

[0036] 将经过步骤 3) 絮凝的气浮装置下部的废水泵入生化池中, 经过好氧或厌氧 + 好氧的处理, 再经二沉池沉淀分离, 二沉池上部流出生化处理废水, 二沉池底部的沉淀经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥, 滤液经管道流入生化池, 经过生化处理, 从二沉池沉淀分离得生化处理废水；

[0037] 5) 二次催化电解

[0038] 将二沉池上部流出的生化处理废水送入二次纳米催化电解机电解；

[0039] 在步骤 5) 中, 所述电解的工作电压可为 2 ~ 400V, 两电极间的电压可为 2 ~ 8V, 电流密度可为 10 ~ 300mA/cm<sup>2</sup>, 废水在电解机内的停留时间可为 2 ~ 6min。

[0040] 6) 过滤

[0041] 将二次催化电解机电解所得废水经过滤器过滤, 除去固体杂质得回用水；

[0042] 在步骤 6) 中, 所述过滤器可采用砂滤机、多介质过滤机或微滤膜系统等。

[0043] 经过过滤处理的水为无色或接近无色的液体, 色度小于 3, COD<sub>Cr</sub> 小于 50mg/L, 氨氮小于 1mg/L, SS 不得检出, 浊度小于 3, 水的回用率大于 95%, 可作洗皮、浸灰等生产工序的生产用水。

[0044] 本发明是在对现有制革废水的成份、性质和现有处理方案进行深入系统的对比研究之后完成的废水处理和净化循环利用工艺的设计。

[0045] 与现有的絮凝 + 生化方法比较, 本发明具有以下突出优点：

[0046] 1) 絮凝剂的用量减少 1/2 ~ 4/5, 减少单位产品化学药剂的消耗和节约药剂成本；

[0047] 2) 污泥的排放量减少 1/2 ~ 4/5, 大幅度减少污泥处理成本；

[0048] 3) 废水经过处理, 95% 可以再生利用, 既减少废水排放, 避免废水对环境污染, 又减少水资源浪费, 还可以产生一定的经济效益。

[0049] 与现有电解法比较, 本发明具有以下突出优点：

[0050] 1) 采用表面覆盖有具有良好催化效果晶粒为 15 ~ 32nm 的纳米催化涂层的惰性电极作阳极, 阳极不消耗, 成本低, 电效率高；

[0051] 2) 对废水 COD<sub>Cr</sub>、氨氮、悬浮物、色度去除率更高, 对微生物的灭杀率达 99% 以上,

处理后的水大部分可以循环利用,回用率达 95%以上,;

[0052] 3) 吨废水处理消耗的电能大幅度减少;

[0053] 4) 大幅度减少单位产品生产用水量和废水排放量,大幅度降低水消耗指标和废水排放指标;

[0054] 5) 废水总排放量和总  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  排放量大幅度减少。

### 附图说明

[0055] 图 1 为本发明所述制革废水处理循环利用装置的结构组成示意图。

### 具体实施方式

[0056] 以下实施例将结合附图对本发明作进一步的说明。

[0057] 参见图 1, 本发明所述制革废水处理循环利用装置实施例设有粗格栅过滤机 1、调节池 2、水力筛 3、脱硫反应池 4、纳米催化电解机 5、絮凝反应池 6、沉淀池 7、气浮装置 8、生化池 9、二沉池 10、二次纳米催化电解机 11、过滤器 12 和压滤机 13。粗格栅过滤机 1 的废水入口外接综合废水源,粗格栅过滤机 1 的过滤废水出口接调节池 2 的入口,水力筛 3 的入口接调节池 2 的废水出口,脱硫反应池 4 的入口接水力筛 3 的出口,脱硫反应池 4 的沉淀出口经管道和泵接压滤机 13,纳米催化电解机 5 的入口接脱硫反应池 4 的废水出口,纳米催化电解机 5 的出口接絮凝反应池 6 的入口,絮凝反应池 6 的出口接沉淀池 7 的入口,沉淀池 7 的沉淀出口经管道和泵接压滤机 13,沉淀池 7 的废水出口接气浮装置 8 的入口,气浮装置 8 上部的渣出口经管道和泵接压滤机 13,气浮装置 8 下部的废水出口经泵接生化池 9,生化池 9 的出口接二沉池 10 的入口,二沉池 10 上部的生化处理后废水出口接二次纳米催化电解机 11 的入口,二沉池 10 底部的沉淀出口经管道和泵接压滤机 13,二次纳米催化电解机 11 的废水出口接过滤器 12 的入口,过滤器 12 的出口接再生水贮水池,压滤机 13 的滤液出口经管道和泵接生化池 9 入口,滤渣出口经传送带接污泥池。

[0058] 以下给出所述制革废水处理循环利用方法的具体实施例。

[0059] 实施例 1

[0060] 步骤 1 脱硫

[0061] 制革废水进入粗格栅过滤机 1 过滤除去大颗粒固体物后流入调节池 2 混合,再将调节池 2 的废水泵入水力筛 3 过滤脱毛发等杂质后流入脱硫反应池 4,在线测定二价硫离子的当量浓度,按当量浓度的 1 : 1.1 的量加入硫酸亚铁溶液,在常温反应脱硫,二价硫离子与二价铁离子反应,生成硫化亚铁沉淀,分离成硫化铁污泥和脱硫废水。

[0062] 步骤 2 纳米催化电解

[0063] 经过步骤 1 脱硫的废水流入纳米催化电解机 5 电解,电解的工作电压为 2 ~ 500V,两极间的电压为 2 ~ 8V,电解密度为 10 ~ 300mA/cm<sup>2</sup> 的催化电解机,保持废水在纳米催化电解机中的停留时间为 5 ~ 15min,废水的电解的用电量控制为 0.8 ~ 1.2 度 /m<sup>3</sup>。

[0064] 步骤 3 絮凝

[0065] 经过步骤 2 纳米催化电解机 5 电解处理后的废水流入絮凝反应池 6 中,向反应池 6 中加入已配制好的絮凝剂硫酸亚铁溶液、助凝剂石灰、气浮剂聚丙烯酰胺 (PAM) 等,进行絮凝反应后进入沉淀池 7 进行分离。沉淀池 7 下部沉淀经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污



泥；沉淀池 7 上部废水流入气浮装置 8 进行气浮分离，气浮装置 8 上部分离的渣经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥，滤液经管道流入生化池 9 中；气浮装置 8 下部的废水泵入生化池 9 中。

[0066] 步骤 4 生化处理

[0067] 将经过步骤 3 絮凝的气浮装置 8 下部的废水泵入生化池 9 中，经过好氧或厌氧+好氧的一种方法处理，再经二沉池 10 沉淀分离，二沉池 10 上部流出生化处理后废水，二沉池 10 底部的沉淀经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥，滤液经管道流入生化池 9 中。经过生化处理，从二沉池沉淀分离所得生化处理废水的色度为 60 ~ 200， $COD_{Cr}$  为 50 ~ 100mg/L，氨氮为 0 ~ 30mg/L。

[0068] 步骤 5 二次催化电解

[0069] 将二沉池 10 上部流出的生化处理废水送入二次纳米催化电解机 11 电解，电解的工作电压为 2 ~ 400V，最佳工作电压为 13 ~ 200V，两极间的电压为 2 ~ 8V，两极间的最佳电压为 3 ~ 5V，电流密度为 10 ~ 300mA/cm<sup>2</sup>，最佳电流密度为 150 ~ 230mA/cm<sup>2</sup>，废水在电解机内的停留时间为 2 ~ 6min，最佳停留时间为 3 ~ 4min，电解程度为 0.8 ~ 1.0 度 /m<sup>3</sup>。

[0070] 步骤 6 过滤

[0071] 将二次催化电解机 11 电解所得废水经过滤器 12 过滤，除去固体杂质。

[0072] 所述过滤器 12 为砂滤器、多介质过滤器或微滤膜系统的一种。将二次催化电解所得废水经过过滤器 12 过滤，得用于循环利用的回用水，其所得回用水为无色或接近无色的液体，色度小于 3， $COD_{Cr}$  小于 50mg/L，氨氮小于 1mg/L，SS 不得检出，浊度小于 3，废水回用率大于 95%。

[0073] 实施例 2

[0074] 以下结合图 1 所示的基于催化电解和生化技术的制革废水处理循环利用装置实施例，给出基于催化电解和生化技术的制革废水处理循环利用方法的实例。

[0075] 300 吨 / 日制革废水处理及净化回用工程。

[0076] 所述的制革废水（综合废水）经测定指标如表 1 所示。

[0077] 表 1

[0078]

序号	项目	单位	测定值	序号	项目	单位	测定值
1	$COD_{Cr}$	mg/L	3560	6	$S^{2-}$	mg/L	82
2	SS	mg/L	3110	7	色度		3200
3	$NH_3-N$	mg/L	265	8	pH		9.3
4	Cr	mg/L	120	9	电导率	$\mu S/cm$	3200
5	BOD5	mg/L	1730	10	氯化钠	%	23

[0079] 废水经水按 15m<sup>3</sup>/h 的流速进入粗格栅过滤机 1 过滤除去大颗粒固体物后流入调节池 2 混合，再将调节池 2 的废水按 15m<sup>3</sup>/h 的流速泵入水力筛 3 过滤脱毛发等杂质后，流

入脱硫反应池 4, 在线测定二价硫离子的当量浓度, 按当量浓度的 1 : 1.1 的量加入硫酸亚铁溶液, 在常温反应脱硫, 经过脱硫的废水流入纳米催化电解机 5 电解, 所述纳米催化电解的工作电压为 48V, 电流强度为 375A, 两极间的电压为了 42V, 纳米催化微电解产生的初生态的氯 [Cl] 杀灭废水中微生物、氧化分解废水中的有机物, 并使废水中的悬浮物、胶体、带电微粒在电场作用下形成较大颗粒。电解后的废水进行絮凝反应池 6, 加入石灰、硫酸亚铁和聚丙烯酰胺, 进行混凝反应后进入沉淀池 7, 沉淀池 7 下部沉淀经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥; 沉淀池 7 上部废水流入气浮装置 8 进行气浮分离, 气浮装置 8 上部分离的渣经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥; 气浮装置 8 下部的废水泵入生化池 9 中。在生化池 9 中经过好氧处理, 再进入二沉池 10 沉淀分离, 二沉池 10 上部流出生化处理后的废水, 二沉池 10 底部的沉淀经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥。经过生化处理, 从二沉池沉淀分离所得生化处理废水的色度为 80,  $COD_{Cr}$  为 85mg/L, 氨氮为 2.7mg/L。二沉池 10 上部流出的生化处理废水送入二次纳米催化电解机 11 电解, 电解的工作电压为 40V, 电流为 375A, 废水在电解机内的停留时间为 4min。电解机 11 机电解所得废水经多介质过滤器 12 过滤, 得回用水, 其色度为 1,  $COD_{Cr}$  为 37mg/L, 氨氮为 0mg/L, SS 未检出, 回用水的得率为 96%, 回用水的质量如表 2 所示。

[0080] 表 2

[0081]

序号	项目	单位	测定值	序号	项目	单位	测定值
1	$COD_{Cr}$	mg/L	37	4	色度		1
2	SS	mg/L	0	5	pH		7.7
3	浊度	NTU	2	6	电导率	$\mu S/cm$	2100

[0082] 实施例 3

[0083] 3000 吨 / 日制革处理废水回用工程。

[0084] 所述的制革废水 (综合废水) 经测定指标如表 3 所示。

[0085] 表 3

[0086]

序号	项目	单位	测定值	序号	项目	单位	测定值
1	$COD_{Cr}$	mg/L	3900	6	$S^{2-}$	mg/L	92
2	SS	mg/L	4070	7	色度		2900
3	$NH_3-N$	mg/L	283	8	pH		9.3
4	Cr	mg/L	93	9	电导率	$\mu S/cm$	3766
5	BOD5	mg/L	1950	10	氯化钠	%	25

[0087] 废水经水按  $150\text{m}^3/\text{h}$  的流速进入粗格栅过滤机 1 过滤除去大颗粒固体物后流入调节池 2 混合,再将调节池 2 的废水按  $150\text{m}^3/\text{h}$  的流速泵入水力筛 3 过滤脱毛发等杂质后,流入脱硫反应池 4,在线测定二价硫离子的当量浓度,按当量浓度的 1 : 1.1 的量加入硫酸亚铁溶液,在常温反应脱硫,经过脱硫的废水流入纳米催化电解机 5 电解,所述纳米催化电解的工作电压为 380V,电流强度为 3475A,两极间的电压为了 42V,电解密度为  $230\text{mA}/\text{cm}^2$ ,纳米催化微电解产生的初生态的氯 [Cl] 杀灭废水中微生物、氧化分解废水中的有机物,并使废水中的悬浮物、胶体、带电微粒在电场作用下形成较大颗粒。电解后的废水进行絮凝反应池 6,加入石灰、硫酸亚铁和聚丙烯酰胺,进行混凝反应后进入沉淀池 7,沉淀池 7 下部沉淀经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥;沉淀池 7 上部废水流入气浮装置 8 进行气浮分离,气浮装置 8 上部分离的渣经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥;气浮装置 8 下部的废水泵入生化池 9 中。在生化池 9 中经过厌氧处理后,再经过好氧处理后进入二沉池 10 沉淀分离,二沉池 10 上部流出生化处理后废水,二沉池 10 底部的沉淀经管道泵入压滤机过滤分离成滤液和污泥。经过生化处理,从二沉池沉淀分离所得生化处理废水的色度为 85,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  为  $75\text{mg}/\text{L}$ ,氨氮为  $1.5\text{mg}/\text{L}$ 。二沉池 10 上部流出的生化处理废水送入二次纳米催化电解机 11 电解,电解的工作电压为 380V,电流为 3670A,废水在电解机内的停留时间为 3min。电解机 11 机电解所得废水经多介质过滤器 12 过滤,得电解后废水,其色度为 8,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  为  $42\text{mg}/\text{L}$ ,氨氮为  $0.9\text{mg}/\text{L}$ ,SS 为  $1\text{mg}/\text{L}$ 。电解机 11 机电解所得废水经多介质过滤器 12 过滤,得回用水,其感观指标为无色液体,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  为  $33\text{mg}/\text{L}$ ,氨氮为  $0\text{mg}/\text{L}$ ,SS 未检出,回用水的得率为 95%,回用水的质量如表 4 所示。

[0088] 表 4

[0089]

序号	项目	单位	测定值	序号	项目	单位	测定值
1	$\text{COD}_{\text{Cr}}$	mg/L	33	4	色度		无色
2	SS	mg/L	0	5	pH		7.5
3	浊度	NTU	2	6	电导率	$\mu\text{S}/\text{cm}$	2465

[0090] 实施例 4

[0091] 制革处理废水回用工程的具体步骤如下:

[0092] 步骤 1 脱硫

[0093] 制革废水进入粗格栅过滤机 1 过滤除去大颗粒固体物后流入调节池 2 混合,再将调节池 2 的废水泵入水力筛 3 过滤脱毛发等杂质后流入脱硫反应池 4,在线测定二价硫离子的当量浓度,按当量浓度的 1 : 1.1 的量加入硫酸亚铁溶液,在常温反应脱硫,二价硫离子与二价铁离子反应,生成硫化亚铁沉淀,分离成硫化铁污泥和脱硫废水。

[0094] 步骤 2 纳米催化电解

[0095] 制革综合废水经纳米催化电解,产生的强氧化性物质将废水中有机物氧化分解;电解产生的  $\text{OH}^-$  与一些金属离子作用(如  $\text{Fe}^{3+}$ )产生沉淀,这些沉淀小颗粒起助凝剂的作用,促进溶液中的悬浮物质聚集沉降;同时,在电场作用下使废水脱稳,使其溶解在水中的胶体

絮凝沉降,降低步骤 2 絮凝过程投加絮凝剂、助凝剂和气浮剂的用量。

[0096] 所述絮凝剂可采用硫酸亚铁、硫酸铁、聚铁、硫酸铝、氯化铝、聚铝等,所述助凝剂可采用石灰、聚丙烯酰胺 (PAM) 等,所述气浮剂可采用聚丙烯酰胺 (PAM) 等。

[0097] 所述的纳米催化电解是以钛为基板并在表面涂有具有良好催化效果晶粒为 15 ~ 32nm 的氧化物涂层的电极为阳极,钛、不锈钢、铝、锌、铜、石墨为阴极,将制革废水经过格栅过滤和水力筛脱毛并后的流过工作电压为 2 ~ 500V,两极间的电压为 2 ~ 8V,电解密度为 10 ~ 260mA/cm<sup>2</sup> 的催化电解机,保持废水的电解时间为 5 ~ 15min,废水的电解程度控制为 0.8 ~ 12 度 /m<sup>3</sup>。电解过程中会产生大量具有强氧化性的自由基 (在有氯化钠存在的情况下,产生的是初生态的氯和羟基),它能快速氧化分解废水中的有机物质,使废水中难于生化降解的大有机分子开环、断链、大分子分解为小分子,为生化提供更好的条件;使废水中的染料分子的发色基团、助色基团氧化或还原为无色基团,达到脱色的目的,降低 COD<sub>Cr</sub> 和提高废水的可生化,将废水的 BOD<sub>5</sub> 提高 15% ~ 40%。

[0098] 此外,纳米催化电解还有以下作用:

[0099] 1 絮凝作用

[0100] 电解过程中产生的 OH<sup>-</sup> 可以与一些重金属离子作用 (如、Fe<sup>3+</sup>) 产生沉淀沉降下来,这些沉淀小颗粒可起助凝剂的作用,促进溶液中的悬浮物质聚集沉降。另外电解过程中,电场可以迅速破坏水体中的胶体结构,使其脱稳絮凝沉降,极大限度降低絮凝工序投加的絮凝剂、助凝剂和气浮剂的用量;

[0101] 2 脱色作用

[0102] 电解过程产生的具有强氧化性的自由基可以快速降解废水中制革染料的分子结构,减少有色物质对水质色度的影响;

[0103] 3 杀菌消毒作用

[0104] 电解过程中会产生大量具有强氧化性的自由基,如初生态的氯,它能快速杀灭废水中的细菌等微生物和病毒,具有强大的杀菌消毒作用;

[0105] 4 气浮效应

[0106] 阴极产生的氢能形成大量的微小气泡,随着气体的上浮,会带出大量的固体悬浮物和油脂,经过气浮达到固液分离的效果,从而进一步降低废水中的 COD<sub>Cr</sub>、色度、浊度等。

[0107] 实践证明,废水的电解时间以 5 ~ 15min 为宜,时间过短,电解不充分,絮凝效果和脱色效果均较差;时间过长,絮凝效果和脱色效果虽较好,但消耗的电量大,经济上不合理。

[0108] 实践还证明,电解时间与废水的浓度有关,浓度越高,电解的时间要相应延长。

[0109] 实践还证明,电解时两极间的工作电压大小与两极间的距离有关,距离越小,电压越小,通常两极间的电压为 2 ~ 8V,最佳电压为 3 ~ 5V。

[0110] 步骤 2 所述的催化电解具有如下优点:

[0111] (1) 使步骤 3 絮凝所需的絮凝剂、助凝剂的用量减少 40% ~ 70%,不必加入脱色剂。这既可以大幅度减少化学药品消耗,又可以减少化学二次污染;

[0112] (2) 污泥的排放量减少 40% ~ 70%。

[0113] 步骤 3 絮凝

[0114] 向经过步骤 2 催化电解处理后的综合废水中加入絮凝剂、助凝剂和气浮剂,进行絮凝反应后,气浮除去杂质。

[0115] 如上所述,絮凝是向经过催化电解处理后的制革综合废水中加入絮凝剂、助凝剂和气浮剂;絮凝剂采用硫酸亚铁、硫酸铁、氯化铁、聚合硫酸铁中的一种;助凝剂为聚丙烯酰胺等;气浮剂采用聚丙烯酰胺(PAM)等。

[0116] 步骤4 生化处理

[0117] 将经过步骤3 絮凝处理的废水经过好氧或厌氧+好氧的一种方法处理,再经二沉池沉淀分离,得生化处理后废水。

[0118] 如上所述,经过生化处理,再经二沉池沉淀分离所得生化处理废水的色度为80~200,  $COD_{Cr}$  为50~100mg/L,氨氮为0~30mg/L。

[0119] 步骤5 二次催化电解

[0120] 将步骤4 生化处理所得的处理废水进行二次催化电解,脱除废水中有色物质和氧化分解有机物,进一步降低废水中的  $COD_{Cr}$ 。

[0121] 如上所述二次催化电解是将步骤3 生化处理所得的废水流入二沉池,经沉淀后流入工作电压为2~400V,两极间的电压为2~8V的催化电解机进行催化电解,电流密度为10~300mA/cm<sup>2</sup>,废水的电解时间为2~6min,电解程度为0.8~1.0度/m<sup>3</sup>。电解的最佳工作电压为13~200V,两极间的最佳电压为3~5V,最佳电流密度为150~230mA/cm<sup>2</sup>,电解产生的强氧化性物质氧化分解废水中的有机物,使废水中的染料氧化分解脱色并降低  $COD_{Cr}$ ,杀灭废水中的细菌等微生物,同时,在电场作用下,使废水脱稳,产生絮凝作用。

[0122] 步骤6 过滤将步骤5 二次催化电解所得废水经过滤,除去固体杂质。

[0123] 如上所述,步骤6 所述的过滤为砂滤、多介质过滤或微滤的一种。将二次催化电解所得废水经过砂滤、多介质过滤或微滤,即得用于生产的循环利用的再生水(回用水),所得回用水的色度小于3,  $COD_{Cr}$  小于50mg/L,氨氮小于1mg/L,SS为0。

[0124] 如上所述,本发明由以下三大部分组成:

[0125] 第一部分包括步骤1 的脱硫、步骤2 的纳米催化电解和步骤3 的絮凝沉降的前处理部分。该部分采用粗格栅过滤除去废水中的皮毛、残肉等大颗粒杂质后于调节池混合,经水力筛过滤脱毛除去杂质后,计量加入硫酸亚铁脱硫,再进行纳米催化微电解氧化分解有机物,沉降固体悬浮物和胶体物,再经气浮分离除去上浮于表面的固体杂质和油脂,然后加入絮凝剂、助凝剂和气浮剂进行絮凝反应,沉降分离大部分有机物和盐类,使  $COD_{Cr}$  指标由3000~4000mg/L降至1500mg/L以下,以确保生化系统(第二部分)能够长期稳定地运行。

[0126] 第二部分为步骤4 的生化、通过生化去除废水中大部分  $COD_{Cr}$ 、色素、氨氮,从而保证第三部分回用水的水质。步骤4 生化包括单独使用好氧处理或厌氧、好氧的组合使用、二次沉降等工序。

[0127] 第三部分包括步骤5 的二次催化电解和步骤6 的过滤。经过第二部分处理的废水经过步骤5 的二次催化电解和步骤6 的过滤,进一步脱色和去除固体悬浮物等杂质后得满足生产循环利用的再生水,又称回用水,再次用于生产。

